

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 marzo 1913.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sopra le funzioni permutabili di 2^a specie.*
Nota del Corrispondente G. LAURIGELLA⁽¹⁾.

Il concetto di permutabilità delle funzioni, introdotto dal prof. Volterra⁽²⁾, ha nell'algebra delle funzioni permutabili il medesimo valore che ha nell'algebra ordinaria la proprietà permutativa dell'ordinario prodotto; ed un primo problema che si presenta, nello sviluppo di tale algebra, è la ricerca della più generale funzione permutabile con una data funzione. Questo problema, per la permutabilità di 2^a specie, fu studiato dal prof. Sinigallia⁽³⁾ nel caso che la funzione data di due variabili sia la somma di un numero finito di prodotti di due funzioni ciascuna di una sola variabile. Pure in questo caso il prof. Volterra⁽⁴⁾ mostrò che il problema può ricondursi alla ricerca, che Egli aveva altra volta eseguita⁽⁵⁾, di tutte le sostituzioni permutabili con una data sostituzione; e fece un'elegante applicazione del problema stesso alla risoluzione di un'equazione integrale, aggiungendo delle

(1) Questa Nota venne scritta dal prof. Lauricella alla fine del dicembre u. s. pochi giorni prima che fosse colpito dalla malattia che doveva condurlo rapidamente al sepolcro.

Uno degli ultimi desiderii da lui manifestati fu che questa Nota venisse pubblicata nei Rendiconti dell'Accademia. Colla presentazione fatta ho adempiuto il voto del comunto Collega.

V. VOLTERRA.

(2) *Questioni generali sulle equazioni integrali ed integro-differenziali*, Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XIX, ser. 5^a, 1^o sem. 1910.

(3) *Sulle funzioni permutabili di 2^a specie*, Ibid., vol. XX, ser. 5^a, 1^o sem. 1911.

(4) *Sopra le funzioni permutabili di 2^a specie e le equazioni integrali*, Ibid.

(5) *Sui fondamenti della teoria delle equazioni differenziali lineari*, Mem. della Società Italiana delle Scienze (detta dei XL), ser. 3^a, tomo XII.

importanti osservazioni per il caso delle funzioni simmetriche. Recentemente poi il sig. J. Soula ⁽¹⁾ studiò le relazioni che hanno luogo tra due funzioni permutabili e la funzione risultante dalla loro composizione, deducendone delle notevoli proprietà per il caso della simmetria.

Nella presente Nota stabilisco dapprima le condizioni necessarie e sufficienti per la permutabilità nel caso generale, esprimendole mediante un sistema di infinite equazioni integrali, il quale nel caso particolare studiato dal prof. Sinigallia rientra in quei sistemi di equazioni integrali studiati nel § 1 della mia Nota: *Sulla distribuzione della massa nell'interno dei pianeti* ⁽²⁾. Indi trasformo queste condizioni in modo da potere scrivere in ogni caso, senza limitazione alcuna, la soluzione generale del problema.

Il caso della simmetria, come risulta già dalla Nota del prof. Volterra ⁽³⁾ e da quella del sig. Soula, presenta un particolare interesse; ed io qui, in vista delle applicazioni che mi è occorso di farne per la risoluzione di alcune equazioni integrali in una Memoria: *Sopra l'algebra delle funzioni permutabili simmetriche*, che sarà quanto prima pubblicata, stabilisco alcune proprietà delle funzioni permutabili simmetriche, che valgono a mettere in evidenza gli elementi analitici, dai quali dipende essenzialmente la proprietà della permutabilità in questo caso.

Debbo avvertire che in ciò che segue saranno considerate come uguali in un certo campo due funzioni che hanno gli stessi valori in tutti i punti di tale campo, fatta eccezione al più per i punti di un insieme di misura nulla.

§ 1. — CONDIZIONE NECESSARIA E SUFFICIENTE PER LA PERMUTABILITÀ.

1. Siano $p(x, y)$, $q(x, y)$ due funzioni sommabili insieme ai loro quadrati nel campo $\sigma = \{a \leq x \leq b, a \leq y \leq b\}$ e inoltre nel campo $(a \leq x \leq b)$ per ogni valore di y , nel campo $(a \leq y \leq b)$ per ogni valore di x .

Indichiamo con

$$(1) \quad \varphi_1(x), \psi_1(y); \varphi_2(x), \psi_2(y); \dots$$

⁽¹⁾ *Sur la permutabilité de 2^{ième} espèce*, Rend. della R. Accad. dei Lincei, vol. XXI, 2^o sem. 1912.

⁽²⁾ *Ibid.*, 1^o sem.

⁽³⁾ Ritengo che il prof. Lauricella volesse riferirsi a quanto si trova nel § 8 della mia citata Nota. In detto § non considero il caso della simmetria; ma la simmetria nasce allorchè si suppone che i coefficienti a_{is} siano tali che $a_{is} = a_{si}$. V. V.

la serie (finita o infinita) delle coppie di autofunzioni ortogonali del nucleo $p(x, y)$, e con

$$(2) \quad p_1, p_2, \dots$$

le corrispondenti serie di autovalori; ed indichiamo ancora con

$$(3) \quad \theta_1(x), \theta_2(x), \dots$$

la eventuale serie di funzioni ortogonali *complementare*⁽¹⁾ alla serie ortogonale delle $\varphi_i(x)$, ossia la eventuale serie che rende chiusa la serie delle $\varphi_i(x)$, e con

$$(4) \quad \tau_1(y), \tau_2(y), \dots$$

la eventuale serie di funzioni ortogonali complementare alla serie ortogonale delle $\psi_i(y)$.

Si avrà:

$$(5) \quad \varphi_i(x) = p_i \int_a^b p(x, y) \psi_i(y) dy ,$$

$$(6) \quad \psi_i(y) = p_i \int_a^b p(x, y) \varphi_i(x) dx ,$$

$$(7) \quad 0 = \int_a^b p(x, y) \theta_i(x) dx ,$$

$$(8) \quad 0 = \int_a^b p(x, y) \tau_i(y) dy .$$

2. Posto:

$$f_1(x, y) = \int_a^b p(x, \xi) q(\xi, y) d\xi , \quad f_2(x, y) = \int_a^b q(x, \xi) p(\xi, y) d\xi ,$$

si avrà dalle (5), (6), (7), (8):

$$(9) \quad \begin{aligned} & \int_a^b \int_a^b f_1(x, y) \varphi_i(x) \psi_j(y) dx dy = \\ & = \int_a^b \int_a^b \int_a^b p(x, \xi) q(\xi, y) \varphi_i(x) \psi_j(y) d\xi dx dy = \\ & = \int_a^b \int_a^b q(\xi, y) \psi_j(y) d\xi dy \int_a^b p(x, \xi) \varphi_i(x) dx \\ & = \frac{1}{p_i} \int_a^b \int_a^b q(\xi, y) \psi_i(\xi) \psi_j(y) d\xi dy , \end{aligned}$$

$$(9)' \quad \int_a^b \int_a^b f_2(x, y) \varphi_i(x) \psi_j(y) dx dy = \frac{1}{p_i} \int_a^b \int_a^b q(x, \xi) \varphi_i(x) \varphi_j(\xi) d\xi dx ,$$

(1) *Sulla chiusura dei sistemi di funzioni ortogonali e dei nuclei delle equazioni integrali*, Ibid.

$$(10) \quad \int_a^b \int_a^b f_1(x, y) \varphi_i(x) \tau_j(y) dx dy = \frac{1}{p_i} \int_a^b \int_a^b q(\xi, y) \psi_i(\xi) \tau_j(y) d\xi dy,$$

$$(10)' \quad \int_a^b \int_a^b f_2(x, y) \varphi_i(x) \tau_j(y) dx dy = 0,$$

$$(11) \quad \int_a^b \int_a^b f_1(x, y) \theta_j(x) \psi_j(y) dx dy = 0,$$

$$(11)' \quad \int_a^b \int_a^b f_2(x, y) \theta_i(x) \psi_j(x) dx dy = \frac{1}{p_i} \int_a^b \int_a^b q(x, \xi) \theta_i(x) \varphi_j(\xi) d\xi dx.$$

3. Ora facciamo l'ipotesi che le funzioni $p(x, y)$, $q(x, y)$ siano permutabili, ossia che si abbia:

$$(12) \quad \int_a^b p(x, \xi) q(\xi, y) d\xi = \int_a^b q(x, \xi) p(\xi, y) d\xi;$$

sarà allora $f_1(x, y) = f_2(x, y)$; e quindi, in virtù delle (9), (9)', (10), (10)', (11), (11)', dovrà aversi:

$$(9)'' \quad \int_a^b \int_a^b q(\xi, \eta) \left\{ \frac{\varphi_i(\xi) \varphi_j(\eta)}{p_j} - \frac{\psi_i(\xi) \psi_j(\eta)}{p_i} \right\} d\xi d\eta = 0,$$

$$(10)'' \quad \int_a^b \int_a^b q(\xi, \eta) \psi_i(\xi) \tau_j(\eta) d\xi d\eta = 0,$$

$$(11)'' \quad \int_a^b \int_a^b q(\xi, \eta) \theta_i(\xi) \varphi_j(\eta) d\xi d\eta = 0.$$

Viceversa, supponiamo che la funzione $q(x, y)$ soddisfaccia alle condizioni (9)'', (10)'', (11)''. Valendosi delle (9), (9)', (10), (10)', (11), (11)', risulterà, in virtù di queste condizioni,

$$(9)''' \quad \int_a^b \int_a^b \{f_1(x, y) - f_2(x, y)\} \varphi_i(x) \psi_j(y) dx dy = 0,$$

$$(10)''' \quad \int_a^b \int_a^b \{f_1(x, y) - f_2(x, y)\} \varphi_i(x) \tau_j(y) dx dy = 0,$$

$$(11)''' \quad \int_a^b \int_a^b \{f_1(x, y) - f_2(x, y)\} \theta_i(x) \psi_j(y) dx dy = 0.$$

Per altro si ha, in virtù delle (7), (8),

$$\begin{aligned} \int_a^b \int_a^b f_1(x, y) \theta_i(x) \tau_j(y) dx dy &= \\ &= \int_a^b \int_a^b \int_a^b p(x, \xi) q(\xi, y) \theta_i(x) \tau_j(y) d\xi dx dy = 0, \end{aligned}$$

$$\int_a^b \int_a^b f_2(x, y) \theta_i(x) \tau_j(y) dx dy = 0;$$

sicchè risulterà ancora:

$$(13) \quad \int_a^b \int_a^b \{ f_1(x, y) - f_2(x, y) \} \theta_i(x) \tau_j(y) dx dy = 0.$$

Poichè le due serie $\varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots; \theta_1(x), \theta_2(x), \dots$ insieme prese costituiscono una serie chiusa di funzioni ortogonali, e le altre due $\psi_1(y), \psi_2(y), \dots; \tau_1(y), \tau_2(y), \dots$ insieme prese costituiscono anch'esse una serie ortogonale chiusa, si avrà ⁽¹⁾ che anche le quattro serie:

$$\begin{aligned} & \varphi_i(x) \psi_j(y), \varphi_i(x) \tau_j(y), \theta_i(x) \psi_j(y), \theta_i(x) \tau_j(y) \\ & (i, j = 1, 2, \dots) \end{aligned}$$

insieme prese costituiscono nel campo σ una serie chiusa di funzioni ortogonali; e quindi, in forza delle (9)^{'''}, (10)^{'''}, (11)^{'''}, (13), dovrà avversi in tutto il campo σ , fatta eccezione al più per i punti di un insieme di misura nulla:

$$f_1(x, y) - f_2(x, y) = 0,$$

ossia le funzioni $p(x, y), q(x, y)$ dovranno essere permutabili.

Riepilogando si ha: *condizione necessaria e sufficiente affinchè le funzioni $p(x, y), q(x, y)$ siano permutabili è che la funzione $q(x, y)$ soddisfaccia alle equazioni (9)^{''}, (10)^{''}, (11)^{''}.*

§ 2. — COSTRUZIONE DELLE FUNZIONI PERMUTABILI CON UNA DATA FUNZIONE.

4. Consideriamo le tre serie di funzioni:

$$(14) \quad \frac{\varphi_i(x) \varphi_j(y)}{p_j} - \frac{\psi_i(x) \psi_j(y)}{p_i}, \quad \psi_i(x) \tau_j(y), \quad \theta_i(x) \varphi_j(y), \\ (i, j = 1, 2, \dots);$$

ed osserviamo che in certi casi qualche una di queste serie può essere formata da un numero finito di funzioni o può anche mancare, e che in ogni caso le tre serie, insieme prese, sono formate da infinite funzioni. Queste tre serie di funzioni si possono sempre trasformare, ed in infiniti modi, in una serie semplice ⁽²⁾. Così, ad esempio, basterà scrivere dapprima le funzioni delle tre serie per le quali la somma $i + j$ degli indici sia uguale a 2, scrivere

⁽¹⁾ Vedi la mia citata Memoria: *Sopra l'algebra delle funzioni permutabili*.

⁽²⁾ Questa operazione non è essenziale, per il nostro scopo, ma apporta semplificazioni.

di seguito quelle per le quali la somma $i+j$ degli indici sia uguale a 3, ecc. Indichiamo con

$$(14)' \quad \lambda_1(x, y), \lambda_2(x, y), \dots$$

le funzioni della serie semplice equivalente alle tre serie (14); e normalizziamo successivamente queste funzioni col noto procedimento di Gram. Si otterrà una serie ortogonale di funzioni della forma:

$$(14)'' \quad \mu_n(x, y) = \frac{\lambda_{n_1}(x, y) - \sum_{i=1}^{n-1} \mu_i(x, y) \int_a^b \int_a^b \lambda_{n_1}(\xi, \eta) \mu_i(\xi, \eta) d\xi d\eta}{\sqrt{\int_a^b \int_a^b \left[\lambda_{n_1}(\xi, \eta) - \sum_{i=1}^{n-1} \mu_i(\xi, \eta) \int_a^b \int_a^b \lambda_{n_1}(\xi', \eta') \mu_i(\xi', \eta') d\xi' d\eta' \right]^2 d\xi d\eta}}, \quad (n_1 \leq n);$$

ed inoltre una eventuale serie finita od infinita di relazioni della forma:

$$(15) \quad \lambda_j(x, y) = \sum_{i=1}^{j_1} \mu_i(x, y) \int_a^b \int_a^b \lambda_j(\xi, \eta) \mu_i(\xi, \eta) d\xi d\eta, \quad (j_1 \geq j-1),$$

corrispondenti ciascuna a quelle funzioni $\lambda_j(x, y)$ per le quali eventualmente risultasse:

$$\int_a^b \int_a^b \left[\lambda_j(\xi, \eta) - \sum_{i=1}^{j_1} \mu_i(\xi, \eta) \int_a^b \int_a^b \lambda_j(\xi', \eta') \mu_i(\xi', \eta') d\xi' d\eta' \right]^2 d\xi d\eta = 0.$$

La serie (14)'' si scrive immediatamente nel caso in cui la funzione $p(x, y)$ sia simmetrica. In questo caso, infatti, si ha:

$$\psi_i(x) = g_i(x), \quad \tau_i(x) = \theta_i(x),$$

e le tre serie (14) si riducono alle tre seguenti:

$$(14)_1 \quad \left(\frac{1}{p_j} - \frac{1}{p_i} \right) \varphi_i(x) \varphi_j(y), \quad \varphi_r(x) \theta_s(y), \quad \theta_r(x) \varphi_s(y),$$

per tutti i possibili valori di r, s e per tutti i valori di i, j per cui $p_i \neq p_j$. La corrispondente serie ortogonale (14)'' si otterrà trasformando, secondo una legge qualsiasi, in serie semplici le tre serie ortogonali:

$$(14)'' \quad \varphi_i(x) \varphi_j(y), \quad g_r(x) \theta_s(y), \quad \theta_r(x) \varphi_s(y), \\ (i, j, r, s = 1, 2, \dots)$$

con la condizione $p_i \neq p_j$.

5. Ora vogliamo dimostrare che le condizioni (9)"', (10)"', (11)"' equivalgono alle altre:

$$(16) \quad \int_a^b \int_a^b q(\xi, \eta) \mu_n(\xi, \eta) d\xi d\eta = 0, \quad (n = 1, 2, \dots).$$

Infatti, in virtù delle posizioni fatte, le (9)"', (10)"', (11)"' si possono scrivere sotto l'unica forma:

$$(16)' \quad \int_a^b \int_a^b q(\xi, \eta) \lambda_n(\xi, \eta) d\xi d\eta = 0, \quad (n = 1, 2, \dots).$$

Da questa e dalla (14)"' risulta per $n = 1$:

$$\int_a^b \int_a^b q(\xi, \eta) \mu_1(\xi, \eta) d\xi d\eta = 0;$$

allora dalle medesime equazioni per $n = 2$ e dalla precedente risulterà:

$$\int_a^b \int_a^b q(\xi, \eta) \mu_2(\xi, \eta) d\xi d\eta = 0;$$

e così seguitando risulteranno verificate tutte le (16).

Viceversa, si suppongano verificate le (16). Intanto è evidente che per le $\lambda_j(x, y)$ della forma (15) la (16)' sarà verificata. Per le $\lambda_n(x, y)$ che non rientrano nella forma (15), si ha dalla (14)"':

$$\lambda_{n_1}(x, y) = \sum_1^n a_i \mu_i(x, y),$$

con a_i coefficienti determinati, ed è evidente quindi che anche per esse la equazione (16)' è verificata.

6. Sia $\pi(x, y)$ una funzione arbitraria del campo σ , sommabile insieme al suo quadrato in questo campo e inoltre nel campo ($a \leq x \leq b$) per ogni valore di y , nel campo ($a \leq y \leq b$) per ogni valore di x ; allora sarà sempre possibile ⁽¹⁾, ed infiniti modi, determinare una serie di numeri, interi positivi e crescenti indefinitamente, n_1, n_2, \dots in modo che la serie:

$$\begin{aligned} \pi'(x, y) = & \sum_1^{n_1} \mu_i(x, y) \int_a^b \int_a^b \pi(\xi, \eta) \mu_i(\xi, \eta) d\xi d\eta + \\ & + \sum_{n_1+1}^{n_2} \mu_i(x, y) \int_a^b \int_a^b \pi(\xi, \eta) \mu_i(\xi, \eta) d\xi d\eta + \dots \end{aligned}$$

sia in tutto il campo σ convergente uniformemente in generale, e la più

(1) Lauricella, *Sopra i nuclei reiterati*, § 2. Rendic. della R. Accad. dei Lincei, vol. XX, ser. 5^a, 1^o sem., 1911.

generale funzione $q(x, y)$ permutabile con la funzione data $p(x, y)$ potrà scriversi sotto la forma:

$$(17) \quad q(x, y) = \pi(x, y) - \pi'(x, y).$$

Nel caso particolare in cui la funzione data $p(x, y)$ sia simmetrica, la più generale funzione permutabile con la funzione data $p(x, y)$, posto:

$$a_{ij} = \int_a^b \int_a^b \pi(\xi, \eta) \varphi_i(\xi) \varphi_j(\eta) d\xi d\eta, \quad b_{rs} = \int_a^b \int_a^b \pi(\xi, \eta) \varphi_r(\xi) \theta_s(\eta) d\xi d\eta,$$

$$c_{rs} = \int_a^b \int_a^b \pi(\xi, \eta) \theta_r(\xi) \varphi_s(\eta) d\xi d\eta,$$

può scriversi sotto la forma:

$$(17)' \quad q(x, y) = \pi(x, y) - \sum_{ij} a_{ij} \varphi_i(x) \varphi_j(y) -$$

$$- \sum_{rs} b_{rs} \varphi_r(x) \theta_s(y) - \sum_{rs} c_{rs} \theta_r(x) \varphi_s(y),$$

dove r ed s prendono tutti i valori possibili, i e j tutti i valori per cui $p_i \neq p_j$, e dove le tre serie al secondo membro sono convergenti uniformemente in generale, i loro termini essendo ordinati ed associati in modo conveniente.

Sempre nell'ipotesi che la $p(x, y)$ sia simmetrica, la più generale funzione simmetrica permutabile con la funzione $p(x, y)$ può esprimersi mediante la formola (17)', con la condizione che la funzione arbitraria $\pi(x, y)$ sia simmetrica.

§ 3. — PROPRIETÀ DELLE FUNZIONI PERMUTABILI SIMMETRICHE.

7. Siano per ipotesi $p(x, y)$, $q(x, y)$ funzioni permutabili e simmetriche; allora si avrà:

$$f(x, y) = \int_a^b p(x, \xi) q(\xi, y) d\xi = \int_a^b q(x, \xi) p(\xi, y) d\xi = f(y, x),$$

ossia la funzione $f(x, y)$ sarà simmetrica. Viceversa, supponiamo che le funzioni $p(x, y)$, $q(x, y)$ siano simmetriche e che sia inoltre simmetrica la funzione:

$$(18) \quad f(x, y) = \int_a^b p(x, \xi) q(\xi, y) d\xi.$$

Si avrà:

$$(18)' \quad \int_a^b p(x, \xi) q(\xi, y) d\xi = f(x, y) = f(y, x) = \\ = \int_a^b p(y, \xi) q(\xi, x) d\xi = \int_a^b q(x, \xi) p(\xi, y) d\xi,$$

ossia le funzioni $p(x, y)$, $q(x, y)$ saranno permutabili. Adunque si può enunciare il seguente teorema: *condizione necessaria e sufficiente affinchè le funzioni simmetriche $p(x, y)$, $q(x, y)$ siano permutabili è che la funzione $f(x, y)$, risultante dalla loro composizione, sia simmetrica.*

8. Posto:

$$(19) \quad \alpha_i(y) = \int_a^b f(\xi, y) \varphi_i(\xi) d\xi;$$

e supposto che y abbia un valore costante, si avrà dalla (18), in virtù del teorema di sviluppabilità di Hilbert-Schmidt,

$$(20) \quad f(x, y) = \sum_i \alpha_i(y) \varphi_i(x),$$

e la serie al secondo membro sarà uniformemente convergente.

Tenendo conto della (18)', la (19) si può scrivere:

$$\alpha_i(y) = \int_a^b \int_a^b p(y, \xi) q(\xi, \eta) \varphi_i(y) d\xi d\eta = \\ = \int_a^b p(y, \xi) \left(\int_a^b q(\xi, \eta) \varphi_i(\eta) d\eta \right) d\xi;$$

e quindi, posto:

$$\alpha_{ij} = \int_a^b \alpha_i(\eta) \varphi_j(\eta) d\eta = \int_a^b \int_a^b f(\xi, \eta) \varphi_i(\xi) \varphi_j(\eta) d\xi d\eta,$$

si avrà, ancora in forza del teorema di sviluppabilità di Hilbert-Schmidt,

$$\alpha_i(y) = \sum_j \alpha_{ij} \varphi_j(y),$$

e la serie al secondo membro sarà uniformemente convergente. Sostituendo nella (20), risulterà quindi:

$$(20)' \quad f(x, y) = \sum_i \sum_j \alpha_{ij} \varphi_i(x) \varphi_j(y).$$

Si può scrivere:

$$\begin{aligned} \alpha_{ij} &= \int_a^b \int_a^b \int_a^b p(\xi, \zeta) q(\zeta, \eta) \varphi_i(\xi) \varphi_j(\eta) d\xi d\eta d\zeta = \\ &= \int_a^b \int_a^b q(\zeta, \eta) \varphi_j(\eta) \left(\int_a^b p(\xi, \zeta) \varphi_i(\xi) d\xi \right) d\eta d\zeta = \\ &= \frac{1}{p_i} \int_a^b \int_a^b q(\zeta, \eta) \varphi_i(\zeta) \varphi_j(\eta) d\zeta d\eta; \end{aligned}$$

sicchè, in virtù della permutabilità di $p(x, y)$ con $q(x, y)$ e della (9)'', per i e j tali che $p_i \neq p_j$ risulterà:

$$\alpha_{ij} = 0;$$

e quindi, supposto in generale:

$$p_1 = p_2 = \dots = p_{t_1} = \pi_1, \quad p_{t_1+1} = p_{t_1+2} = \dots = p_{t_1+t_2} = \pi_2, \dots,$$

la (20)' diverrà:

$$(20)'' \quad f(x, y) = \sum_{1, i}^{t_1} \sum_{1, j}^{t_1} \alpha_{ij} \varphi_i(x) \varphi_j(y) + \sum_{t_1+1, i}^{t_1+t_2} \sum_{t_1+1, j}^{t_1+t_2} \alpha_{ij} \varphi_i(x) \varphi_j(y) + \dots$$

9. In virtù della simmetria di $f(x, y)$, si ha evidentemente $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$; e quindi le funzioni:

$$H_1(x, y) = \sum_{1, i}^{t_1} \sum_{1, j}^{t_1} \alpha_{ij} \varphi_i(x) \varphi_j(y), \quad H_2(x, y) = \sum_{t_1+1, i}^{t_1+t_2} \sum_{t_1+1, j}^{t_1+t_2} \alpha_{ij} \varphi_i(x) \varphi_j(y), \dots$$

saranno simmetriche. Ciò premesso, siano rispettivamente:

$$(21) \quad \chi_1(x), \chi_2(x), \dots, \chi_{\tau_1}(x) ; \quad \chi_{\tau_1+1}(x), \chi_{\tau_1+2}(x), \dots, \chi_{\tau_1+\tau_2}(x); \dots$$

i gruppi di autofunzioni normalizzate dei nuclei $H_1(x, y)$, $H_2(x, y)$, ...; e siano:

$$f_1, f_2, \dots, f_{\tau_1}; \quad f_{\tau_1+1}, f_{\tau_1+2}, \dots, f_{\tau_1+\tau_2}; \dots$$

i corrispondenti gruppi di autovalori. Si avrà ⁽¹⁾:

$$(22) \quad \tau_1 \leq t_1, \tau_2 \leq t_2, \dots;$$

$$\chi_1(x) = h_{11} \varphi_1(x) + h_{12} \varphi_2(x) + \cdots + h_{1t_1} \varphi_{t_1}(x),$$

$$\chi_{\tau_1}(x) = h_{\tau_{11}} \varphi_1(x) + h_{\tau_{12}} \varphi_2(x) + \cdots + h_{\tau_{1t_1}} \varphi_{t_1}(x);$$

$$\chi_{\tau_1+1}(x) = k_{11} \varphi_{t_1+1}(x) + k_{12} \varphi_{t_1+2}(x) + \cdots + k_{1t_2} \varphi_{t_1+t_2}(x),$$

$$\chi_{\tau_1 + \tau_2}(x) = k_{\tau_2, 1} \varphi_{t_1 + 1}(x) + k_{\tau_2, 2} \varphi_{t_1 + 2}(x) + \cdots + k_{\tau_2, t_2} \varphi_{t_1 + t_2}(x);$$

e quindi le funzioni dei gruppi (21), insieme prese, costituiranno una serie di funzioni ortogonali, e la (20)" diverrà:

$$(20)''' \quad f(x, y) = \sum_i \frac{\chi_i(x) \chi_i(y)}{f_i},$$

la serie al secondo membro essendo uniformemente convergente nel campo $(a \leq x \leq b)$ per ogni valore di y , nel campo $(a \leq y \leq b)$ per ogni valore di x .

10. Notiamo che le $\chi_1(x), \chi_2(x), \dots, \chi_{\tau_1}(x)$ sono autofunzioni di $p(x, y)$ corrispondenti all'autovalore π_1 ; $\chi_{\tau_1+1}(x), \dots, \chi_{\tau_1+\tau_2}(x)$ all'autovalore π_2 ; ...; sicché, indicando generalmente con p'_i l'autovalore di $p(x, y)$ corrispondente all'autofunzione $\chi_i(x)$, sarà:

$$(23) \quad \chi_i(x) = p'_i \int_a^b p(x, y) \chi_i(y) dy ,$$

e in virtù delle (22), si avrà che la serie p'_1, p'_2, \dots è certamente contenuta nella serie p_1, p_2, \dots ; ed allora, essendo la serie $\sum_i \frac{1}{p_j^2}$ convergente, sarà

pure convergente la serie $\sum_i \frac{1}{p_i'^2}$; e quindi (2) esisterà una funzione simmetrica $p'(x, y)$ ed una solamente, sommabile insieme al suo quadrato nel campo σ , e nel campo $a \leq x \leq b$ per ogni valore di y , nel campo $a \leq y \leq b$ per ogni valore di x , la quale abbia per autofunzioni tutte e

⁽¹⁾ Lauricella, *Sopra alcune equazioni integrali*, § 2, Rendic. della R. Accad. dei Lincei, vol. XVII, ser. 5^a, 1^o sem., 1908.

⁽²⁾ Lauricella, *Sopra i nuclei reiterati*, § 3, pag. 893, Rendic. della R. Accad. dei Lincei, vol. XX, ser. 5^a, 1^o sem., 1911.

sole le $\chi_i(x)$ della serie (21) e per corrispondenti autovalori p'_1, p'_2, \dots rispettivamente, ossia tale che:

$$(23)' \quad \chi_i(x) = p'_i \int_a^b p'(x, y) \chi_i(y) dy.$$

Posto poi:

$$p(x, y) = p'(x, y) + p''(x, y),$$

risulterà per tutti i possibili valori di i :

$$(24) \quad \int_a^b p''(x, y) \chi_i(y) dy = 0;$$

e quindi (1):

$$(25) \quad \int_a^b p'(x, \eta) p''(\eta, y) d\eta = 0,$$

e per la simmetria di $p'(x, y)$ e di $p''(x, y)$:

$$(25)' \quad \int_a^b p''(x, \eta) p'(\eta, y) d\eta = 0,$$

cioè, valendosi della locuzione introdotta da Goursat (2), le funzioni simmetriche $p'(x, y) \cdot p''(x, y)$ sono ortogonali, ossia le autofunzioni normalizzate di $p''(x, y)$ sono ortogonali a tutte le funzioni $\chi_i(x)$ della serie (21).

11. Si ha dalla (23):

$$\begin{aligned} \int_a^b q(x, \eta) \chi_i(\eta) d\eta &= p'_i \int_a^b \int_a^b q(x, \eta) p(\eta, y) \chi_i(y) dy d\eta = \\ &= p'_i \int_a^b f(x, y) \chi_i(y) dy = \frac{p'_i}{f_i} \chi_i(x), \end{aligned}$$

ossia, posto:

$$q'_i = \frac{p'_i}{f_i},$$

si ha:

$$(26) \quad \chi_i(x) = q'_i \int_a^b q(x, \eta) \chi_i(\eta) d\eta;$$

sicchè tutte le funzioni della serie ortogonale (21) sono autofunzioni del nucleo $q(x, y)$, corrispondenti rispettivamente agli autovalori:

$$q'_1 = \frac{p'_1}{f_1}, \quad q'_2 = \frac{p'_2}{f_2}, \dots$$

(1) Schmidt, *Zur Theorie der linearen und nichtlinearen Integralgleichungen*, § 9, *Mathematische Annalen*, LXIII.

(2) Goursat, *Recherches sur les équations intégrales linéaires*, *Annales de la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse*, 2^e sér., X.

In virtù delle condizioni di sommabilità, poste fin da principio, per la funzione $q(x, y)$, si ha che la serie $\sum_i \frac{1}{q_i'^2}$ è convergente; e perciò esisterà una funzione simmetrica $q'(x, y)$ ed una solamente, avente per autofunzioni tutte e sole le funzioni $\chi_i(x)$ e per corrispondenti autovalori le costanti q_i' . In questo modo, insieme alla (26), si avrà:

$$(26') \quad \chi_i(x) = q_i' \int_a^b q'(x, \eta) \chi_i(\eta) d\eta;$$

e quindi, posto:

$$q(x, y) = q'(x, y) + q''(x, y),$$

risulterà per tutti i possibili valori di i :

$$(27) \quad \int_a^b q''(x, \eta) \chi_i(\eta) d\eta = 0;$$

donde segue che le funzioni $q'(x, y), q''(x, y)$ sono tra loro ortogonali, ovvero che le autofunzioni normalizzate del nucleo $q''(x, y)$ sono ortogonali a tutte le funzioni $\chi_i(x)$ delle serie (21).

12. Posto:

$$f'(x, y) = \int_a^b p'(x, \xi) q'(\xi, y) d\xi,$$

risulta:

$$(28) \quad f_i \int_a^b f'(x, y) \chi_i(y) dy = f_i \int_a^b \int_a^b p'(x, \xi) q'(\xi, y) \chi_i(y) d\xi dy = \\ = \frac{f_i}{q_i'} \int_a^b p'(x, \xi) \chi_i(\xi) d\xi = \frac{f_i}{p_i' q_i'} \chi_i(x) = \chi_i(x);$$

e se $\chi'(x)$ è una funzione qualsiasi ortogonale alle funzioni $\chi_i(x)$ della serie (21), si avrà:

$$\int_a^b q'(\xi, y) \chi'(y) dy = 0;$$

e quindi ancora:

$$(29) \quad \int_a^b f'(x, y) \chi'(y) dy = \int_a^b \int_a^b p'(x, \xi) q'(\xi, y) \chi'(y) d\xi dy = 0.$$

Dalle (28), (29) segue che la funzione $f'(x, y)$ ammette come autofunzioni tutte e sole le funzioni della serie (21) e come corrispondenti autovalori le f_i ; quindi essa coincide ⁽¹⁾ con la funzione $f(x, y)$.

⁽¹⁾ Lauricella, *Sopra i nuclei reiterati*, loc. cit.

Rammentiamo che le funzioni $p'(x, y)$, $q'(x, y)$ hanno per autofunzioni tutte e sole le funzioni $\chi_i(x)$ della serie (21); per cui, in virtù della (24), le funzioni $p''(x, y)$, $q''(x, y)$ sono ortogonali, ed in virtù della (27), anche le funzioni $q''(x, y)$, $p'(x, y)$ sono ortogonali.

Ciò posto, avremo:

$$\begin{aligned} f(x, y) &= \int_a^b p(x, \xi) q(\xi, y) d\xi = \\ &= \int_a^b \{p'(x, \xi) + p''(x, \xi)\} \{q'(\xi, y) + q''(\xi, y)\} d\xi = \\ &= \int_a^b p'(x, \xi) q'(\xi, y) d\xi + \int_a^b p''(x, \xi) q''(\xi, y) d\xi = \\ &= f(x, y) + \int_a^b p''(x, \xi) q''(\xi, y) d\xi; \end{aligned}$$

quindi:

$$\int_a^b p''(x, \xi) q''(\xi, y) d\xi = 0;$$

e in forza della simmetria:

$$\int_a^b q''(x, \xi) p''(\xi, x) d\xi = 0.$$

Queste due formole ci dicono che le funzioni $p''(x, y)$, $q''(x, y)$ sono ortogonati, ossia che le autofunzioni del nucleo $p''(x, y)$ sono ortogonali a quelle del nucleo $q''(x, y)$.

In virtù di quanto precede si ha che le funzioni della serie (21), le autofunzioni di $p''(x, y)$ e quelle di $q''(x, y)$ insieme prese costituiscono una serie ortogonale Σ .

Riassumendo si ha quindi: se due funzioni simmetriche $p(x, y)$, $q(x, y)$ sono permutabili, esisteranno quattro funzioni simmetriche $p'(x, y)$, $p''(x, y)$, $q'(x, y)$, $q''(x, y)$ tali che $p(x, y) = p'(x, y) + p''(x, y)$, $q(x, y) = q'(x, y) + q''(x, y)$ e tali ancora che $p'(x, y)$, $q'(x, y)$ avranno per autofunzioni tutte e sole le funzioni di una medesima serie ortogonale, $p'(x, y)$ sarà ortogonale a $p''(x, y)$, $q'(x, y)$ a $q''(x, y)$, $p'(x, y)$ a $q''(x, y)$, $q'(x, y)$ a $p''(x, y)$ e $p''(x, y)$ a $q''(x, y)$; ovvero: esisterà una serie Σ di funzioni ortogonali, la quale conterrà le autofunzioni di $p(x, y)$ e quelle di $q(x, y)$.

La reciproca di questa proposizione è evidente; sicchè la condizione precedente è necessaria e sufficiente per la permutabilità.

Si può anche enunciare il seguente teorema: se tre funzioni simmetriche $p(x, y)$, $q(x, y)$, $f(x, y)$ sono legate dalla relazione (18), esisterà

una serie Σ di funzioni ortogonali, la quale conterrà le autofunzioni di $p(x, y)$ e di $q(x, y)$; le autofunzioni di $f(x, y)$ saranno tutte e sole le autofunzioni comuni a $p(x, y)$ ed a $q(x, y)$, e fra i corrispondenti autovalori f_i, p'_i, q'_i sussisterà la relazione: $f_i = p'_i q'_i$.

18. Si può dare il seguente procedimento per ricercare, date due funzioni simmetriche $p(x, y), q(x, y)$ permutabili fra di loro, una serie di funzioni ortogonali Σ contenente le autofunzioni di $p(x, y)$ e di $q(x, y)$.

Sia $\varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots$ la serie delle autofunzioni normalizzate di $p(x, y)$, e $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots$ la serie delle autofunzioni normalizzate di $q(x, y)$. Si indichi con P'' l'insieme delle funzioni $\varphi_i(x)$ tali che

$$\int_a^b q(x, y) \varphi_i(y) dy = 0,$$

con Q'' l'insieme delle fuuzioni $\psi_i(x)$ tali che

$$\int_a^b p(x, y) \psi_i(y) dy = 0,$$

e con F l'insieme delle autofunzioni normalizzate di

$$(18) \quad f(x, y) = \int_a^b p(x, \xi) q(\xi, y) d\xi$$

Si avrà:

$$\Sigma = F + P'' + Q''.$$

Per ottenere l'insieme F delle autofunzioni comuni a $p(x, y)$ ed a $q(x, y)$, si può anche operare direttamente sulle $\varphi_i(x)$, ovvero sulle $\psi_i(x)$, senza ricorrere alla funzione $f(x, y)$.

14. Ci si può ancora proporre il quesito di trovare la più generale funzione simmetrica $q(x, y)$ soddisfacente all'equazione (18), supposte note le funzioni simmetriche $p(x, y), f(x, y)$.

A tal uopo si indichi con P'' l'insieme delle autofunzioni $\varphi_i(x)$ di $p(x, y)$ tali che:

$$\int_a^b f(x, y) \varphi_i(y) dy = 0,$$

con F l'insieme delle autofunzioni normalizzate di $f(x, y)$, e con R l'insieme delle funzioni ortogonali che rende chiuso l'insieme $P'' + F$. ossia l'insieme complementare a $P'' + F$. La funzione $q(x, y)$, avente per auto-

funzioni le funzioni di F ed un insieme qualsiasi di funzioni ortogonali Q'' contenuto in R , e per corrispondenti autovalori un insieme qualsiasi di costanti q_1, q_2, \dots tali che la serie $\sum_i \frac{1}{q_i^2}$ sia convergente ⁽¹⁾, sarà la funzione cercata.

15. Infine daremo un metodo diverso da quello precedente (§ 2, n. 6) per scrivere la più generale funzione simmetrica $q(x, y)$ permutabile con una data funzione simmetrica $p(x, y)$.

Si scinda l'insieme delle autofunzioni normalizzate di $p(x, y)$ in gruppi

$$\varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots, \varphi_{t_1}(x); \varphi_{t_1+1}, \dots, \varphi_{t_1+t_2}(x); \dots$$

tali che

$$p_1 = p_2 = \cdots = p_{t_1} = \pi_1, p_{t_1+1} = \cdots = p_{t_1+t_2} = \pi_2, \dots$$

Si indichino con a_{rs} gli elementi della più generale sostituzione ortogonale di ordine $\tau_1 \leq t_1$; si indichino con $r_1, r_2, \dots, r_{\tau_1}, \tau_1$ dei primi t_1 numeri naturali; e si ponga:

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} \chi_1(x) = a_{11} \varphi_{r_1}(x) + a_{12} \varphi_{r_2}(x) + \cdots + a_{1\tau_1} \varphi_{r_{\tau_1}}(x), \\ \vdots \\ \chi_{\tau_1}(x) = a_{\tau_1 1} \varphi_{r_1}(x) + a_{\tau_1 2} \varphi_{r_2}(x) + \cdots + a_{\tau_1 \tau_1} \varphi_{r_{\tau_1}}(x). \end{array} \right.$$

Operando nel medesimo modo sulle funzioni $\varphi_i(x)$ del secondo gruppo $\varphi_{t_1+1}(x), \dots, \varphi_{t_1+t_2}(x)$, e così seguitando ad operare sulle funzioni dei gruppi seguenti, si otterrà un insieme Φ di funzioni ortogonali $\chi_1(x), \chi_2(x), \dots$. Si indichi con P'' l'insieme delle funzioni $\varphi_i(x)$ che via via si sono escluse nelle espressioni (30), e con K l'insieme complementare all'insieme $P'' + \Phi$. La funzione $q(x, y)$, avente per autofunzioni le funzioni dell'insieme Φ e inoltre quelle di un insieme qualsiasi contenuto in K , e per corrispondenti autovalori un insieme qualsiasi di costanti q_1, q_2, \dots tali che la serie $\sum_i \frac{1}{q_i^2}$ sia convergente, sarà la funzione cercata.

Catania, Dicembre 1912.

⁽¹⁾ Lauricella, *Sopra i nuclei reiterati*, loc. cit.

Meccanica. — *Sul pendolo a sospensione elastica.* Nota del Corrisp. O. TEDONE.

1. Supponiamo che ad un filo elastico omogeneo di lunghezza l_0 , nello stato naturale, sospeso ad uno degli estremi, sia attaccato all'altro estremo un corpo di massa m e di peso, quindi, $P = mg$. Questo sistema che costituisce il nostro pendolo, assume la sua configurazione d'equilibrio stabile secondo la verticale ed, in questa configurazione, indicheremo con T la tensione nei vari punti del filo. Supponiamo che al filo di sospensione sia applicabile la legge di Hooke, di rimanere, col peso P , nei limiti di validità di questa legge e di poter trascurare il peso del filo stesso. Scegliendo allora l'origine delle coordinate nel punto di sospensione e l'asse x verticale e diretto verso il basso, nella posizione d'equilibrio il pendolo sarà disposto secondo l'asse x positivo, T sarà costante ed eguale a P e, chiamando k^2 il modulo di elasticità del filo di sospensione, la lunghezza del pendolo nella configurazione d'equilibrio sarà

$$l = l_0 \left(1 + \frac{P}{k}\right).$$

Il problema di cui vogliamo occuparci è quello della determinazione delle piccole oscillazioni del nostro pendolo intorno alla sua configurazione d'equilibrio. Ricordiamo perciò che, chiamando u, v, w le componenti dello spostamento di un punto del filo di sospensione, a partire dalla sua posizione d'equilibrio, secondo gli assi x, y, z , le funzioni u, v, w di x e t devono soddisfare alle equazioni:

$$(1) \quad \mu \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = k^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad \mu \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = P \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}, \quad \mu \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = P \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}$$

μ essendo la densità del filo elastico. Inoltre, per $x = 0$, u, v, w devono annullarsi, mentre, per $x = l$, devono soddisfare alle condizioni che si ottengono annullando la risultante della forza d'inerzia del corpo m , del suo peso P e della tensione del filo. Scrivendo queste condizioni e trascurando termini di ordine superiore, si ottengono le condizioni precedenti sotto la forma:

$$(2) \quad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \frac{k^2}{m} \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} + g \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + g \frac{\partial w}{\partial t} = 0.$$

La determinazione di u, v, w si scinde in tre problemi distinti che, dal punto di vista analitico, ne formano uno solo. Ciascuna delle funzioni u, v, w

è determinata completamente dalle condizioni precedenti e dalle condizioni iniziali.

Il problema precedente compare spesso nei libri di elasticità con una interpretazione diversa: vogliamo dire come il problema delle oscillazioni longitudinali di una verga elastica che abbia un estremo fisso, mentre all'altro estremo subisce una percussione. In questa Nota diamo la soluzione completa di esso con formole notevolmente semplici anche per il caso più generale che noi pure consideriamo, in cui il punto di sospensione del pendolo, invece di essere fisso, è assoggettato ad un movimento prestabilito.

2. Prima di passare a risolvere il nostro problema osserviamo che k^2 è sempre un numero grandissimo. Supponiamo che $\frac{k^2}{\mu}$ possa praticamente considerarsi come infinitamente grande. Allora, le accelerazioni dovendo rimanere finite, dev'essere:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0 \quad , \quad u = \bar{u} x$$

con \bar{u} funzione soltanto di t che, per le (2), deve soddisfare all'equazione

$$\frac{d^2 \bar{u}}{dt^2} + \frac{k^2}{ml} \bar{u} = 0.$$

Quindi il sistema è capace di una sola oscillazione armonica longitudinale di periodo $\frac{2\pi}{k} \sqrt{ml}$. Ciò, soltanto nel caso in cui m sia paragonabile con k^2 ; chè se k^2 si può ritenere infinitamente grande anche rispetto ad m , è $\bar{u} = 0$ e il filo elastico si può ritenere praticamente come inestendibile. Sussistono allora soltanto vibrazioni trasversali e queste, se $\frac{P}{\mu}$ è grandissimo e ci limitiamo a considerare soltanto quelle parallele all'asse y , avvengono secondo la legge $v = \bar{v}x$, con \bar{v} funzione di t soddisfacente alla condizione

$$\frac{d^2 \bar{v}}{dt^2} + \frac{g}{l} \bar{v} = 0.$$

Il nostro pendolo elastico oscilla, in questo caso, come un pendolo semplice ordinario.

3. Ritorniamo ora al caso generale ed occupiamoci del problema delle vibrazioni longitudinali. Ponendo

$$y = \sqrt{\frac{k^2}{\mu}} t,$$

dal punto di vista analitico, esso consiste nel determinare la funzione u di x e di t la quale, supposto di aver scelto l'istante $t = 0$ come istante

iniziale, nella porzione della striscia del piano xy limitata dalle rette $x=0$ ed $x=l$ in cui $y \geq 0$, sia finita e continua, insieme alle derivate prime, e soddisfi all'equazione

$$1^a \quad \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0;$$

che, inoltre, sia:

$$2^a \quad \text{per } x=0 \quad , \quad u=0 \text{ ,}$$

$$3^a \quad \text{per } x=l \quad , \quad \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + a^2 \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad , \quad a^2 = \frac{\mu}{m} \text{ ,}$$

$$4^a \quad \text{per } y=0 \quad , \quad 0 \leq x \leq l \quad , \quad u=f(l-x) \quad , \quad \frac{\partial u}{\partial y} = F(l-x) \text{ .}$$

con $f(l-x)$, $F(l-x)$ funzioni arbitrarie dell'argomento $l-x$.

Cambiando nella soluzione ottenuta per questo problema, u in v , od in w , e ponendo $\sqrt{\frac{P}{\mu}} t$ al posto di y si ottengono le formole corrispondenti alle vibrazioni trasversali.

Chiameremo il problema precedente problema delle *vibrazioni libere* del pendolo elastico ed, insieme ad esso, considereremo l'altro in cui il punto di sospensione, invece di essere fisso, ha un movimento prestabilito e che chiameremo, invece, problema delle *vibrazioni forzate*. In quest'ultimo caso la condizione 2^a è sostituita dall'altra

$$2^{a \text{ bis}} \quad \text{per } x=0 \text{ , sia } u=\Phi(y) \text{ ,}$$

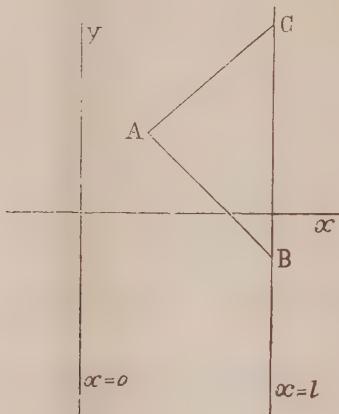
dove $\Phi(y)$ è una funzione data per ogni valore di $y \geq 0$.

Risolviamo dapprima il problema senza por mente alle condizioni iniziali, in modo che la soluzione valga per ogni valore del tempo fra $-\infty$ e $+\infty$.

Questa soluzione s'imposta nel modo migliore prendendo come punto di partenza la formola di Riemann per l'equazione 1^a ottenuta col metodo delle caratteristiche. Se indichiamo con x, y le coordinate di un punto fisso qualunque della striscia compresa fra le rette $x=0$, $x=l$ e con ξ, η le coordinate correnti di un altro punto della stessa striscia e chiamiamo $\varphi(\eta)$ i valori che assume u sulla retta $x=l$, supposto che $\varphi(\eta)$ sia nota per ogni valore di η , la detta formola di Riemann ci dà subito

$$2u(x, y) = \varphi(y+x-l) + \varphi(y-x+l) + \int_{y-x+l}^{y+x-l} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=l} dy,$$

l'integrale essendo esteso al segmento \overline{BC} della retta $x = l$ compreso fra le due caratteristiche dell'equazione 1^a uscenti dal punto $A \equiv (x, y)$ (vedi figura seg.).



Notando quindi che, per la condizione 3^a, $\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=l} = -\frac{1}{a^2} \varphi''(\eta)$, la formola precedente diventa

$$(3) \quad 2u(x, y) = \varphi(y + x - l) + \varphi(y - x + l) - \frac{1}{a^2} [\varphi'(y + x - l) - \varphi'(y - x + l)].$$

Questa formola mostra intanto che, nota $\varphi(\eta)$, ossia il movimento dell'estremo libero del filo elastico, per ogni valore del tempo, è contemporaneamente noto, per ogni valore del tempo, il movimento di ogni altro punto del filo elastico.

Però la funzione $\varphi(\eta)$ non può scegliersi ad arbitrio. Scegliendo la soluzione del nostro problema sotto la forma (3), la condizione 3^a è identicamente soddisfatta, ma affinchè sia soddisfatta la condizione 2^a dev'essere

$$I) \quad a^2 [\varphi(y - l) + \varphi(y + l)] - \varphi'(y - l) + \varphi'(y + l) = 0$$

per ogni valore di y , nel caso delle vibrazioni libere, mentre, nel caso delle vibrazioni forzate, dev'essere

$$I') \quad a^2 [\varphi(y - l) + \varphi(y + l)] - \varphi'(y - l) + \varphi'(y + l) = 2a^2 \Phi(y).$$

4. Nota $\varphi(\eta)$ e rappresentate, come prima, con $u_0 = f(l - x)$, $\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_0 = F(l - x)$ le condizioni iniziali del movimento del nostro sistema,

le funzioni f e F saranno determinate dalle formole:

$$(4) \quad \begin{cases} 2f(x) = \varphi(x) + \varphi(-x) + \frac{1}{a^2} [\varphi'(x) - \varphi'(-x)], \\ 2F(x) = \varphi'(x) + \varphi'(-x) + \frac{1}{a^2} [\varphi''(x) - \varphi''(-x)]. \end{cases}$$

Il problema più importante è però l'inverso del precedente, quello cioè in cui sono date le condizioni iniziali e ci si propone, con l'aiuto, naturalmente, della I), ovvero della I'), di determinare la funzione φ . Integriamo perciò la seconda delle (4), aggiungiamola, quindi, una volta, alla prima, ed un'altra volta sottraghiamola. Troviamo così le due equazioni:

$$\text{II}) \quad \begin{cases} \varphi'(x) + a^2 \varphi(x) = a^2 \left[\int_0^x F(x) dx + f(x) \right] + F(0), \\ \varphi'(-x) - a^2 \varphi(-x) = a^2 \left[\int_0^x F(x) dx - f(x) \right] + F(0). \end{cases}$$

Queste equazioni determinano $\varphi(x)$ nell'intervallo $-l \leq x \leq l$, mentre la I) permette allora di determinare la stessa funzione in ogni altro intervallo successivo o precedente di ampiezza $2l$, se siamo nel caso delle vibrazioni libere. Nel caso delle vibrazioni forzate è la I') che permette di raggiungere lo stesso scopo

5. Prima di passare a dare le formole di risoluzione generali del nostro problema, fermiamoci un momento a considerare le oscillazioni armatiche di cui è capace il nostro sistema. Per ognuna di tali oscillazioni si deve poter soddisfare a tutte le condizioni del problema dando alla funzione φ la forma

$$(5) \quad \varphi(y) = e^{ky\sqrt{-1}}.$$

Nel caso quindi delle vibrazioni libere, a causa della I), k dev'essere radice dell'equazione (equazione nella frequenza)

$$(6) \quad \cotg(kl) = \frac{k}{a^2};$$

nel caso, invece, delle vibrazioni forzate, nel qual caso vale la I'), si richiede che k non soddisfi alla (6) e che $\Phi(y)$ sia proporzionale a $\varphi(y)$. Viceversa se k_i è radice della (6), nel caso delle vibrazioni libere, se non soddisfa a questa equazione, nel caso delle vibrazioni forzate, e $\Phi(y)$ è la parte reale o il coefficiente dell'immaginario di $e^{ky\sqrt{-1}}$, determinando opportunamente le condizioni iniziali, il nostro sistema compirà delle oscillazioni armatiche. Supponendo, in particolare,

$$\varphi(y) = \cos ky,$$

la corrispondente soluzione del nostro problema sarà

$$u = \left[\cos k(l-x) - \frac{k}{a^2} \sin k(l-x) \right] \cos ky$$

che, per $x=0$, si annulla o resta proporzionale a $\cos ky$ a seconda che k soddisfa, o no, alla (6), e corrisponderà alle condizioni iniziali:

$$f(x) = \cos(kx) - \frac{k}{a^2} \sin(kx) \quad , \quad F(x) = 0 \quad (1).$$

6. Passiamo ora a dare la soluzione generale del nostro problema, limitandoci alla determinazione di $y(y)$, per $y \geq 0$ e mettendoci nel caso delle vibrazioni forzate di cui il problema delle vibrazioni libere è un caso particolare. Poniamo perciò:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi_m(y) = \varphi(y+2ml) \quad , \quad \varphi_0(y) = \varphi(y) ; \\ \Phi_m(y) = \Phi(y+2ml) \quad , \quad \Phi_0(y) = \Phi(y) \\ \mathfrak{D} \varphi_m(y) = \frac{d\varphi_m}{dy} + a^2 \varphi_m \quad , \quad \mathfrak{D} \varphi_0(y) = \frac{d\varphi_0}{dy} + a^2 \varphi_0 \end{array} \right.$$

e supponiamo che in $\varphi_m(y)$, $\Phi_m(y)$, l'argomento varii soltanto fra 0 e $2l$. Con queste posizioni, abbiamo subito dalla 1'), per qualunque valore di m

$$(8) \quad \mathfrak{D} \varphi_m(y) = \mathfrak{D} \varphi_{m-1}(y) + 2a^2 \Phi_m(y-l).$$

Cambiando, nella relazione precedente, m in i , eseguendo poi sui due membri l'operazione $\mathfrak{D}^{i-1} \mathfrak{D}^{m-i}$ e sommando, rispetto ad i , da 1 ad m , si trova

$$(8') \quad \mathfrak{D}^m \varphi_m(y) = \mathfrak{D}^m \varphi_0(y) + 2a^2 \sum_{i=1}^m \mathfrak{D}^{i-1} \mathfrak{D}^{m-i} \Phi_i(y-l).$$

(1) Nel caso particolare considerato le II) si riducono ad una sola equazione. Se chiamiamo k_i , con $i=1, 2, \dots$, le infinite radici dell'equazione (6), questa equazione trasforma le infinite funzioni non ortogonali $\cos k_i y$ nelle infinite funzioni ortogonali, relative all'intervallo $0-l$, $\cos k_i x - \frac{k_i}{a^2} \sin k_i x$ e trasforma, più in generale una somma o serie convergente $\sum A_i \cos k_i y$ nella somma o serie convergente

$$\sum A_i \left[\cos k_i x - \frac{k_i}{a^2} \sin k_i x \right].$$

Queste osservazioni suggeriscono le considerazioni seguenti. Una serie convergente come $\sum A_i \cos k_i y$ può rappresentare una funzione arbitraria, soltanto però in un intervallo di ampiezza l , se le k_i sono le infinite radici dell'equazione $\sin(k_i l) = 0$, od anche se esse sono le infinite radici della (6). Nasce quindi la questione, di importanza teorica e pratica evidente e, per la soluzione della quale, non mi è riuscito di rintracciare una via generale soddisfacente: Supposto che le k_i sieno le infinite radici di una data equazione transcendentale, qual'è il più grande intervallo in cui la serie precedente può rappresentare una funzione arbitraria e, data questa funzione, come si determinano i coefficienti A_i ?

Dalla I) stessa abbiamo ancora

$$\mathfrak{D}\varphi_0(y + l) = D\varphi_0(y - l) + 2a^2\Phi(y)$$

e quindi, supponendo $0 \leq y \leq l$ e tenendo conto della seconda delle II),

$$\mathfrak{D}\varphi_0(y + l) = a^2 \left[\int_0^{l-y} F(\eta) d\eta - f(l-y) \right] + F(0) + 2a^2\Phi(y).$$

Se dunque introduciamo una funzione $U(y)$, definita nell'intervallo $0 \leq 2l$, dalle condizioni :

$$(9) \quad U(y) = a^2 \left[\int_0^y F(\eta) d\eta + f(y) \right] + F(0),$$

per $0 \leq y \leq l$, e

$$(9') \quad U(y) = a^2 \left[\int_0^{2l-y} F(\eta) d\eta - f(2l-y) \right] + F(0) + 2a^2\Phi(y-l),$$

per $l \leq y \leq 2l$, si potrà scrivere

$$(8'') \quad \mathfrak{D}\varphi_0(y) = U(y).$$

La funzione $U(y)$ è una funzione nota è continua per $y = l$ a causa della condizione

$$f(l) = \Phi(0).$$

Le (8') e (8'') ci permettono di scrivere

$$(11) \quad \mathfrak{D}^{m+1}\varphi_m(y) = D^m U(y) + 2a^2 \sum_{i=1}^m \mathfrak{D}^i D^{m-i} \Phi_i(y - l)$$

e questa equazione dà, per $\varphi_m(y)$,

$$(12) \quad \varphi_m(y) = e^{-a^2 y} \left\{ Y_m + \frac{1}{m!} \int_0^y (y - \eta)^m e^{a^2 \eta} \left[D^m U(\eta) + 2a^2 \sum_{i=1}^{m-1} \mathfrak{D}^i D^{m-i} \Phi_i(\eta - l) \right] d\eta \right\},$$

dove Y_m rappresenta un polinomio di grado m in y che dev'essere determinato in modo che le φ_m soddisfino alla (8) e, per $y = 0$, si riduca a $\varphi_{m-1}(2l)$. Sostituendo effettivamente le espressioni (12) delle $\varphi_m(y)$, nella (8) si trova subito che dev'essere

$$\begin{aligned} Y'_m &= Y'_{m-1} - 2a^2 Y_{m-1} + \\ &+ \frac{y^{m-1}}{(m-1)!} \left[D^{m-1} U(\eta) + 2a^2 \sum_{i=1}^{m-1} \mathfrak{D}^i D^{m-i-1} \Phi_i(\eta - l) \right]_{\eta=0} \\ &- \frac{2a^2}{(m-1)!} \int_0^y (y - \eta)^{m-1} e^{a^2 \eta} \mathfrak{D}^m \Phi_m(\eta - l) d\eta + 2a^2 e^{a^2 y} \Phi_m(y - l) \end{aligned}$$

e, con delle integrazioni per parti, l'equazione precedente si riduce anche a

$$(13) \quad \mathbf{Y}'_m = \mathbf{Y}'_{m-1} - 2a^2 \mathbf{Y}_{m-1} + 2a^2 \sum_0^{m-1} i \frac{y^i}{i!} |\mathcal{D}^i \Phi_{m-1}(\eta)|_{\eta=l} + \\ + \frac{y^{m-1}}{(m-1)!} \left[D^{m-1} U(y) + 2a^2 \sum_1^{m-1} i \mathcal{D}^i D^{m-i-1} \Phi_i(\eta=l) \right]_{\eta=0}.$$

Questa formola permette di calcolare successivamente le \mathbf{Y}_m ricordando che \mathbf{Y}_m , per $y=0$, si riduce a $\varphi_{m-1}(2l)$ e notando che $\mathbf{Y}_0 = f(o)$.

7. Supponiamo, come caso particolare, che sia $\Phi(y)=0$ e che quindi il punto di sospensione del pendolo sia fisso, mentre il suo movimento è determinato da una piccola velocità V comunicata alla massa m . La funzione $U(y)$ si riduce, in questo caso, a

$$U(y) = F(o) = V$$

e la formola (12) diventa, mutando il significato di \mathbf{Y}_m ,

$$\varphi_m(y) = e^{-a^2 y} \mathbf{Y}_m + (-1)^m \frac{V}{a^2}$$

con

$$\mathbf{Y}'_m = \mathbf{Y}'_{m-1} - 2a^2 \mathbf{Y}_{m-1}, \\ \mathbf{Y}_m(o) = \varphi_{m-1}(2l) + (-1)^{m-1} \frac{V}{a^2}, \quad \mathbf{Y}_0 = \frac{-V}{a^2}.$$

Per \mathbf{Y}_m si trova facilmente l'espressione generale

$$\mathbf{Y}_m = \mathbf{Y}_m(o) + \sum_1^{m-1} i \mathbf{Y}_i(o) \sum_1^{m-i+1} (-1)^j \binom{m-i}{j-1} (2a^2)^j \frac{y^j}{j!}.$$

Formole solo poco più complicate si ottengono se, oltre a $\Phi(y)=0$, è $F(x)=0$ ed il movimento del pendolo è determinato da un piccolo spostamento del sistema dalla posizione di equilibrio, in modo che sia $f(x)=\alpha x$.

8. Consideriamo infine il caso in cui il punto di sospensione del pendolo, essendo, p. es., collegato con un braccio di un diapason che emette un tono determinato, esegua delle oscillazioni di ampiezza e frequenza note. Otteniamo questo caso supponendo che $\Phi(y)$ sia proporzionale alla parte reale od al coefficiente dell'immaginario di $e^{\sqrt{-1}ky-\alpha}$, k ed α essendo due costanti. Supponiamo, per comprendere i due casi contemporaneamente e per maggiore semplicità, che sia

$$\Phi(y) = e^{\sqrt{-1}ky}.$$

Avremo allora

$$\sum_{i=1}^m \mathfrak{D}^{i-1} \mathbf{D}^{m-i} \Phi_i(y-l) = \\ = \frac{[(\sqrt{-1} + a^2) e^{2\sqrt{-1} k l}]^m - (\sqrt{-1} k - a^2)^m}{(\sqrt{-1} k + a^2) e^{2\sqrt{-1} k l} - (\sqrt{-1} k - a^2)} e^{\sqrt{-1} k(y+l)},$$

a meno che k non soddisfi alla (6) e non annulli quindi il denominatore del secondo membro, nel quale caso questo secondo membro acquista forma indeterminata e va sostituito con l'espressione

$$m(\sqrt{-1} k + a^2)^m e^{\sqrt{-1} k(y+2ml-l)}.$$

Comunque sieno assegnate le condizioni iniziali del nostro problema, possiamo sempre supporre questo spezzato in due parti in modo che nella prima parte le condizioni iniziali sieno le date ed il punto di sospensione sia fisso, mentre nella seconda parte sieno nulli gli spostamenti e le velocità iniziali ed il punto di sospensione esegua il movimento assegnato. Ci è lecito dunque supporre, nella nostra quistione, $f(x) = F(x) = 0$ e volendo soddisfare anche alla condizione $\Phi(0) = f(l)$ bisognerà scegliere per soluzione di essa quella che si ottiene prendendo, nelle formole che andiamo a costruire, sempre il coefficiente dell'immaginario.

Nella ipotesi fatta sarà:

$$U(y) = 0, \quad \text{per } 0 \leq y \leq l.$$

$$U(y) = 2a^2 e^{\sqrt{-1}(k-l)}, \quad \text{per } l \leq y \leq 2l.$$

Cambiando il significato del polinomio Y_m ed indicando con A_m una costante che ha però valori diversi a seconda che è $0 \leq y < l$, ovvero $l \leq y \leq 2l$, potremo scrivere

$$\varphi_m(y) = e^{-a^2 y} Y_m + A_m e^{\sqrt{-1} k y}.$$

Nel caso, p. es., in cui $0 \leq y \leq l$ e k soddisfa alla (6) è

$$A_m = 2ma^2 e^{\sqrt{-1}k(2m-1)l}.$$

Il polinomio Y_m , dovendo soddisfare alla (8), dev'essere ora scelto in modo che sia

$$Y'_m = Y'_{m-1} - 2a^2 Y_m, \quad Y_0 = 0, \quad Y_m(0) = \varphi_{m-1}(2l) - A_m$$

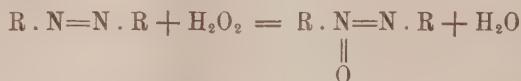
e quindi

$$Y_m = Y_m(0) + \sum_{i=1}^{m-1} Y_i(0) \sum_{j=1}^{m-i+1} (-1)^j \binom{m-i}{j-1} (2a^2)^j \frac{y^j}{j!}.$$

Com'era da aspettarsi $\varphi_m(y)$ col crescere di m cresce indefinitamente se k soddisfa alla (6).

Chimica. — *Sopra i poliazossicomposti*⁽¹⁾. Nota del Socio
A. ANGELI.

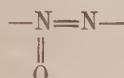
Dopo di avere stabilito che l'ossidazione degli azoderivati ad azocomposti, per mezzo dell'acqua ossigenata in soluzione acetica:



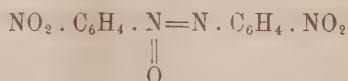
è di carattere generale, ho cercato di estendere la reazione da me scoperta a quelle sostanze che contengono nella loro molecola più azogruppi:



Finora erano noti composti nei quali era contenuto uno solo dei residui caratteristici degli azossicomposti:



ed anche nella sintesi in cui si poteva attendersi la formazione di poliazossocomposti, come nell'azione degli alcali sul parabinitrobenzolo, come prodotto finale si otteneva solamente il derivato:

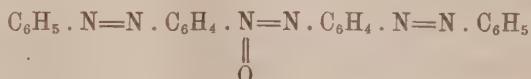


In vista delle nuove isomerie da me recentemente riscontrate in questa classe di sostanze, presentava un particolare interesse il poter preparare derivati che nella loro molecola contenessero un maggiore numero di azossi-gruppi, e perciò ho iniziato subito alcune esperienze dirette a questo scopo, vale a dire ho sottoposto all'azione dell'acqua ossigenata i paliazoderivati, che naturalmente ho scelto fra i più semplici o più facilmente accessibili.

I termini presi in esame furono l'azocomposto:



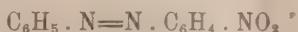
ottenuto seguendo le prescrizioni di Mills (2) ed il prodotto:



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

⁽²⁾ Journal of the Chemical Society, 67, 929.

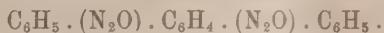
che ancora non si conosceva (¹). Esso venne preparato facendo reagire l'alcoolato sodico sopra il paranitroazobenzolo:



di Angeli e Alessandri.

In entrambi i casi l'ossidazione è proceduta in modo netto e perciò sono facilmente arrivato ai nuovi termini che cercava.

Bisazossibenzolo



Il disazobenzolo di Mills venne sospeso in molto acido acetico glaciale e riscaldando a b. m. si aggiunge acqua ossigenata al 30 %, in eccesso (peridrol Merck). Il colore bruno del liquido va facendosi sempre più chiaro e dopo qualche ora di riscaldamento è diventato giallo. Per raffreddamento il tutto si rapprende in un magma di lamine gialle, splendenti, che vennero raccolte alla pompa e lavate con acqua.

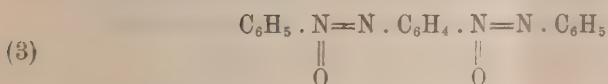
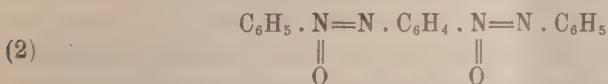
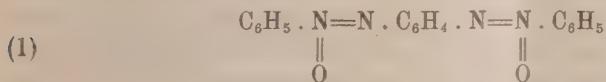
Il prodotto seccato a 100° è purissimo e fonde a 155°.

Gr. 0,1600 di sostanza diedero, cc., 23,3 di azoto a 10° e 765^{mm}.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$
N	17,67	17,61

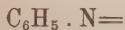
Conformemente a quanto venne esposto nei precedenti lavori sopra questo argomento, trattandosi di un azoderivato simmetrico, erano possibili tre forme di azosiderivati, prescindendo dai casi di stereoisomeria:



e per decidere quale delle tre forme spettasse al composto da me ottenuto, l'ho trattato nel modo più volte descritto con bromo, a freddo ed in pre-

(¹) Nei trattati viene riferito che una sostanza di questa forma venne ottenuta ancora molti anni or sono da Janowsky (Beilstein, vol. IV, pag. 1350); ma in seguito alle ricerche di Werner e Stiasny (Berliner Berichte, 32, 3256), che hanno trovate inesatte quasi tutte le esperienze del Janowsky, tale sostanza venne cancellata dalla letteratura (Beilstein, Supplemento IV, pag. 996).

senza di una piccola quantità di limatura di ferro. Come è noto, un atomo di bromo in posizione para entra per ogni residuo:



contenuto nella molecola del prodotto da cui si parte.

La nuova sostanza ha fornito un *bibromoderivato* e perciò al bisazossibenzenolo spetta con tutta probabilità la forma (3).

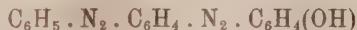
Il bibromoderivato si separa da benzolo bollente in cristalli gialli che fondono verso 200°.

gr. 0,1397 di sostanza diedero c. c. 13,9 di azoto a 11°,5 e 759^{mm}.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{18}N_4O_2Br_2$
N	11,92	11,77

Il biazossibenzolo per trattamento con acido solforico concentrato, sia per un'ora a b. m. ovvero per 12 ore a temperatura ordinaria, fornisce un prodotto che in parte è solubile in benzolo. Da questo solvente si separa in laminette dai riflessi metallici giallo verdi che a 185° fondono in un liquido rosso. Negli alcali si scioglie con colorazione rosso bruna e senza dubbio si tratta del paraossiazocomposto:



gr. 0,1522 di sostanza diedero c. c. 23,9 di azoto a 15°,5 e 769 mm.

In 100 parti:

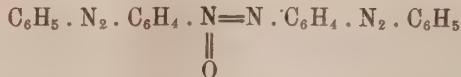
	Trovato	Calcolato per C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O
N	18,80	18,54

Nella trasposizione di Wallach perciò in questo caso è avvenuto anche un processo di riduzione, come nel caso del parabromoazossibenзолo che assieme all'ossiazocomposto fornisce il parabromoazobenzolo.

La parte insolubile in benzolo è costituita da una polvere quasi nera che negli alcali si scioglie con colorazione rosso granato; è insolubile in tutti i solventi e per questa ragione non ci fu ancora possibile di ottenerla allo stato di purezza. Molto probabilmente è il parabiossicomposto:



L'azossicomposto:



venne preparato come si è detto prima facendo agire l'alcoolato sodico sopra il paranitroazobenzolo.

A tale scopo si sciolgono 2 gr. di sodio in 30 c. c. di alcool assoluto ed al liquido si aggiungono 70 c. c. di alcool ordinario e 3 gr. del nitro-

composto. Dapprima si forma una massa bruna semifluida, dalla quale per ebollizione a b. m. si separano pagliette cristalline colorate in rossastro. Dopo quattro ore di ebollizione si distilla l'alcool, al residuo si aggiunge acqua ed il prodotto che si separa viene ricristallizzato alcune volte dal benzolo bollente. Si ottengono laminette rosse che fondono verso 215°.

gr. 0,1458 di sostanza diedero c. c. 25,7 di azoto a 12°,2 e 765^{mm}.

In 10 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₂₄ H ₁₈ N ₆ O
N	21,2	20,7

Per preparare il *triazossibenzolo*



si sospende in acido acetico glaciale bollente l'azossiderivato finamente polverizzato, allo scopo di aumentarne la superficie, essendo quasi insolubile e quindi si aggiunge acqua ossigenata al 30 %, riscaldando a b. m.

In questo caso l'ossidazione procede molto lenta, tanto che sono necessari diversi giorni di riscaldamento, aggiungendo di quando a quando nuove quantità di acqua ossigenata. Il colore del liquido anche in questo caso va facendosi man mano più chiaro, e quando la polvere sospesa ha assunto l'aspetto di laminette giallo dorate la reazione si può considerare come finita.

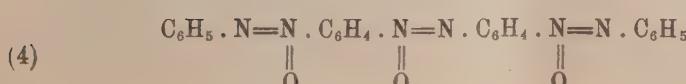
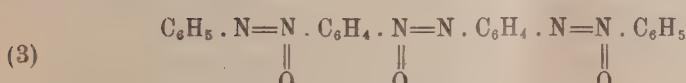
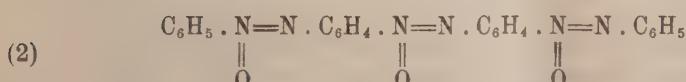
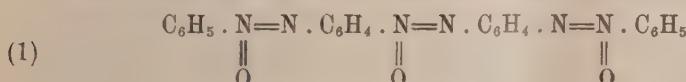
Allora si raccoglie il prodotto su filtro alla pompa, si lava con acqua e si ricristallizza più volte da benzolo bollente. Si ottengono così cristalli d'un giallo dorato, dotati di vivo splendore che fondono a 230°; mantenendo questa temperatura, dopo pochi istanti il liquido intorbida, perde la sua mobilità e poi verso 240° torna limpido e si osserva sviluppo gassoso.

gr. 0,1575 di sostanza diedero c. c. 25,6 di azoto a 13° e 757^{mm}.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₂₄ H ₁₈ N ₆ O ₃
N	19,32	19,18

Evidentemente per questa sostanza sono possibili quattro forme isomere:



Anche in questo caso lo studio dell'azione del bromo ha permesso di decidere quale sia la formula più probabile che spetta al nuovo composto.

La (1) non doveva reagire con questo reattivo, le (2) e (3) a parità di condizioni potevano fornire un derivato monoalogenato, dalla (4) invece era da aspettarsi un bibromocomposto. A questo scopo la sostanza venne trattata a freddo con piccola quantità di bromo in presenza di un po' di limatura di ferro; dopo alcuni minuti si aggiunge eccesso di soluzione di anidride solforosa per eliminare il bromo che non ha reagito ed il prodotto si ricristallizza dal benzolo bollente, in cui è poco solubile. Nel benzolo rimangono sciolti altri prodotti che non abbiamo ancora studiati.

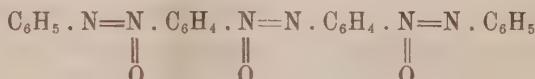
Si ottiene così una polvere gialla, microcristallina che si decompone verso 265°. È un *bibromoderivato*.

gr. 0,1071 di sostanza diedero cc. 12,5 di azoto a 16° e 757 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{24}H_{16}N_6O_8Br_2$
N	13,73	14,10

Al nuovo composto con grande probabilità spetta quindi la formula (4)



Anche il triazossibenzo[*o*]benzolo per azione dell'acido solforico concentrato subisce la trasposizione di Wallach; dopo breve tempo, a b.m., il liquido si colora intensamente in azzurro e versando in acqua si separa una sostanza che negli alcali si scioglie con colorazione rossa, e che ancora non abbiamo esaminata.

Nel seguente specchietto sono riuniti alcuni caratteri dei tre azossocomposti

	Azossobenzolo	Bisazossobenzolo	Triazossobenzolo
Punto fusione	36°	155°	230°
Colore	giallo chiaro	giallo intenso	giallo dorato
Con H_2SO_4 a 100° si colora	rosso aranciato	violetto	azzurro
Con bromo fornisce . . .	bromoderivato	bibromoderivato	bibromoderivato

Nell'esecuzione di queste ricerche preliminari, e che perciò comunico con tutto riserbo, ho avuto per collaboratore il dott. Bruno Valori al quale porgo i miei ringraziamenti.

Patologia vegetale. — A proposito di una Nota del dott. LIONELLO PETRI sulla moria dei castagni (mal dell'inchiostro). Nota del Socio GIOVANNI BRIOSI e di RODOLFO FARNETI.

Intorno alla « moria dei castagni » noi abbiamo pubblicato quattro Note, la prima nel 1907, l'ultima nel 1911 (¹).

In questa era detto che stavamo allestendo il lavoro definitivo il quale sarebbe uscito corredata di nove tavole illustrate, di già stampate

Stiamo ora completando la detta Memoria che vedrà presto la luce; e della quale ha ritardato la pubblicazione il fatto che alcune delle ricerche non erano ancora terminate, alcuni dei problemi della biologia del parassita, causa della malattia, non eravamo riusciti per anco a chiarire completamente.

Non saremmo per ciò ritornati a parlare della *moria* ora, cioè prima di aver completato il nostro lavoro, se il signor dott. Lionello Petri non avesse esso pure voluto entrare nel campo del *male dell'inchiostro* con due Note testè pubblicate nei *Rendiconti dell'Accademia dei Lincei* (²).

Il Petri, benchè non lo dica in modo esplicito, conferma nella parte sostanziale quanto da noi è stato trovato, come ripete molte cose da altri precedentemente affermate, così che non è il caso di prendere ad esaminare tutto quanto egli ivi espone.

Crediamo peraltro opportuno fino da ora rilevare alcune delle sue affermazioni e chiarire il metodo col quale ad esse è pervenuto.

Nelle Note sopra citate noi abbiamo dimostrato:

1) che l'infezione dei castagni non ha luogo nelle radici, come da tutti prima si riteneva, ma bensì nella parte aerea della pianta, dalla quale alle radici poi scende;

(¹) *Sulla moria dei castagni (mal dell'Inchiostro).* — Prima Nota di Giovanni Briosi e Rodolfo Farneti. Atti dell'Ist. Bot. dell'Università di Pavia; ser. II, vol. XIII pag. 291 e seg. Luglio 1907. — *Intorno alla causa della moria dei castagni (mal dell'Inchiostro) ed ai mezzi per combatterla.* Seconda Nota preliminare di Giovanni Briosi e Rodolfo Farneti. Ivi. vol. XIV, pag. 47 e seguenti. Giugno 1909. — *La moria dei castagni (mal dell'inchiostro); osservazioni critiche ad una nota dei Signori Griffon e Maublanc.* Nota di Giovanni Briosi e Rodolfo Farneti. Ivi vol. XV, pag. 43 e seguenti. Dicembre 1910. — *Nuove osservazioni intorno alla moria dei castagni (mal dell'inchiostro) e la sua riproduzione artificiale.* Quarta Nota preliminare di Giovanni Briosi e Rodolfo Farneti. Ivi vol. XIV pag. 327 e seguenti. Giugno 1911.

(²) *Ricerche della malattia del castagno detta dell'Inchiostro.* Nota di L. Petri. Rend. della R. Acc. dei Lincei; vol. XXI ser. 5^a, 2^o sem. fasc. 11^o. Dicembre 1912. *Ulteriori ricerche sulla malattia del castagno detta dell'Inchiostro.* Nota di L. Petri. Ivi. Dicembre 1912.

2) che di conseguenza, essa nemmeno incomincia nelle estremità radicali ove sono le micorize (come alcuni ritenevano) per procedere verso il tronco, ma segue la via inversa;

3) che essa è dovuta ad una micosi, od infezione crittogramica, dei rami, del tronco e delle radici.

Il Petri, tutto questo implicitamente riconosce, come anche ammette che i castagni colpiti al pedale dal *Coryneum* (la crittograma alla cui azione noi abbiamo attribuito la causa della malattia) disseccano rapidamente in pochi giorni, come dice che il *Coryneum* sembra essere il principale agente diretto di disseccamento della chioma dei castagni colpiti dal *mal dell'inchiostro*, nei rami dei quali esso produce le caratteristiche strisce cancerose longitudinali da noi descritte.

Dopo peraltro avere ammesso tutto questo, il Petri, contrariamente a quanto noi abbiamo dimostrato, afferma che il *mal dell'inchiostro* è dovuto ad un'altra crittograma: all'*Endothia radicalis* De Not.

Secondo l'Autore, esiste un'infezione nella regione del « colletto » dei castagni malati, dalla quale rapidamente si diffonde in senso centrifugo, infezione che non sarebbe prodotta dal *Coryneum*.

Egli dice: « Quando questo fungo (il *Coryneum*) attacca una giovine pianta al pedale, l'infezione resta localizzata. Per quanto essa sia la causa immediata del disseccamento dell'albero, rappresenta un fenomeno che è subordinato ad una precedente infezione al colletto ». E quando nelle piante malate il Petri non può escludere la presenza del *Coryneum*, allora egli afferma che vi sono « almeno due infezioni separate, una alla base del tronco e delle radici più grosse (*Endothia*), l'altra sui rami minori (*Coryneum*). La prima, ascendente, precede sempre la seconda, discendente. Mentre quest'ultima attacca di preferenza i rami ancora giovani, l'altra predilige il tronco e i grossi rami, diffondendosi spesso attraverso il du-rame ».

« Il micelio di questo fungo (*Endothia radicalis*) si sviluppa spesso », seguita l'autore, « nel legno vecchio dei rami, progredendo verso l'estremità di questi. Per tale particolare localizzazione esso può restare circondato per lunghi tratti da un involucro di tessuti viventi, costituiti dall'alburno e dalla corteccia. Questi rami, che solo apparentemente sono sani, vengono sovente attaccati dal *Coryneum* ».

In conclusione, secondo il Petri, la *moria dei castagni* è dovuta ad infezione della regione del colletto, infezione prodotta dall'*Endothia radicalis*; ed il *Coryneum* non è la causa determinante della malattia, ma, tutt'al più, un semplice epifenomeno.

Dopo peraltro aver fatto queste decise affermazioni, l'autore più oltre diviene meno esplicito e più dubitativo, poichè scrive: « L'azione dell'*Endothia* che precede e forse rende possibile quella del *Coryneum*, determina

« anche, molto probabilmente, l'infezione delle piante al colletto e nelle grosse radici ».

Ed ecco la dimostrazione che di tutto ciò dà l'autore: « Dalla base del tronco e delle radici più grosse è stato isolato un micelio che, per i caratteri presentati in coltura, è riferibile alla *Endothia radicalis* . . . ».

Come l'autore ha isolato un tale micelio? Da materiale preso alla base di qualunque albero, sia sano, sia malato, si possono ottenere in colture micelii, non di uno solo, ma di parecchi, anzi di molti, funghi saprofiti!

Poco dopo l'autore afferma: « Anche dalla base del tronco e delle grosse radici di questi castagni è stata isolata l'*Endothia radicalis* ».

Non si comprende bene peraltro se l'autore abbia isolato in realtà il fungo sul tronco e sulle radici, oppure un frammento di micelio (come aveva detto prima) od una spora, che si sia poi rivelata colla germinazione di appartenere all'*Endothia radicalis*. Era, questa, cosa da chiarire perchè se fosse stato un frammento di micelio od una spora, poteva trattarsi di un semplice caso fortuito, che nulla dice o prova.

In realtà, a quanto sembra, il Petri non ha mai trovato direttamente nei castagni malati l'*Endothia* né al colletto né sulle radici; infatti scrive: « In tutti i castagni colpiti dal male dell'inchiostro che io ho potuto esaminare non ho mai trovato fruttificazioni di *Endothia* sulle radici, per quanto la sua presenza vi sia dimostrata dalle colture ». E più oltre: « Il micelio dell'*Endothia* nelle radici non si trova che a breve distanza dal tronco ».

« In molti casi ho potuto accettare la presenza dell'*Endothia* in grazia delle colture, non perchè ne avessi trovate le fruttificazioni all'esterno degli organi attaccati »; e ciò ripete di nuovo più sotto.

Ora, chi potrebbe negare che da materiale preso alla base di tronchi e di grosse radici di castagno non si possa ottenere in colture un micelio riferibile per i suoi caratteri culturali all'*Endothia radicalis*, dal momento che l'*Endothia radicalis* è tale saprofita che si rinviene non solo sul castagno, ma anche in molte specie appartenenti ai generi *Aesculus*, *Alnus*, *Carpinus*, *Corylus*, *Fagus*, *Juglans*, *Quercus*, e non solo in Europa, ma altresì nell'Asia, nell'America boreale e nell'Australia? Tale fatto quindi non può avere alcun valore dimostrativo.

È strano poi che il dott. Petri non rinvenga mai le fruttificazioni della *Endothia* sulle radici dei castagni malati, mentre dalle ricerche del dottore Pantanelli, suo compagno di laboratorio, risulta che « l'*Endothia radicalis* si trova con abbastanza frequenza allo stato ascoforo nei castagneti del Lazio; non però sui rami alti né sul tronco, ma bensì sulle radici e precisamente su le radici messe allo scoperto da frammenti del suolo »⁽¹⁾.

(1) *Su la supposta origine del canero americano del castagno*. Nota di E. Pantanelli, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, vol. XXI, serie 5^a, sem. 2^o, fasc. 12^o, dicembre 1912.

Se le fruttificazioni dell'*Endothia* si trovano di frequente nei castagni sani del Lazio, a maggior ragione il Petri le avrebbe dovute trovare sopra gli alberi che egli ritiene affetti dal *male dell'inchiostro*, se veramente la *Endothia* fosse, come egli vuole, la causa di tale malattia. Ma il dott. Petri è guardingo e poco dopo soggiunge: « Non è ancora dimostrato che l'*Endothia radicalis* si trovi sempre in tutti i castagni affetti dal *male dell'inchiostro* ».

E qualora, pure, nei castagni presi dalla *moria* si trovasse sempre il micelio dell'*Endothia radicalis*, resterebbe ancora da dimostrare che questo fungo è veramente un parassita e che è capace di produrre la morte di rami, di radici, di tronchi e di alberi interi, con la sintomatologia del *male dello inchiostro*.

Per quanto riguarda il parassitismo dell'*Endothia radicalis*, il Petri dichiara di avere con pienospore tentato inoculazioni su rami, fusti e radici di castagni coltivati in vaso, ma di non avere ottenuto alcuna apprezzabile alterazione.

Che l'*Endothia radicalis* non sia un parassita temibile lo provano altresì le osservazioni e le ricerche sperimentali degli autori che si sono occupati di tale argomento.

Lo Shear, per esempio, pure volendo dimostrare l'identità per i caratteri morfologici dell'*Endothia parasitica* d'America (¹) e l'*Endothia radicalis* nostrale, è costretto ad ammettere che fra le due specie esiste una grande differenza d'ordine biologico, cioè il parassitismo della prima ed il saprotitismo della seconda, da lui constatato nell'Italia settentrionale e nella Svizzera meridionale e comprovato altresì con opportune esperienze (²).

Anche il dott. Pantanelli ha trovato che i castagni sulle cui radici trovasi l'*Endothia radicalis*, « non mostrano di soffrire », soggiungendo, inoltre, che è « dubbio se le radici morrebbero per il solo attacco dell'*Endothia* ».

E dalle prove sperimentali istituite per vedere se la nostrale *Endothia* potesse comportarsi come parassita, il Pantanelli pure ha ottenuto risultanze negative.

Che il nostro *Coryneum perniciosum* non sia invece un vero parassita è impossibile dubitare; il semplice esame di alberi malati lo mostra all'evidenza. Ma del suo parassitismo noi abbiamo avuto anche la conferma sperimentale, poichè inoculammo un grosso castagno nell'Orto Botanico di Pavia, sanissimo in tutte le sue parti, comprese le radici, ed il *Coryneum* ripro-

(¹) L'*Endothia parasitica* è la causa di una grave malattia dei castagni in America; ma il quadro clinico di questa malattia è ben diverso da quello del *male dell'Inchiostro*.

(²) C. L. Shear, *The chestnut Blight fungus*, *Phytopathology*, vol. II, n. 5, october 1912, pag. 211.

dusse il male, con tutta la sua sintomatologia. Di *Endothia radicola*s. sul castagno da noi inoculato (unico nel nostro Orto), non si vide mai alcuna traccia nè prima nè dopo l'esperimento, il che dimostra all'evidenza come non sia punto necessaria l'ipotetica, preventiva azione dell'*Endothia*, come immagina il Petri, perchè ⁽¹⁾ il *Coryneum* incomincia l'opera sua distruttrice.

Il dott. Petri afferma altresì di non avere trovato sempre il nostro *Coryneum* sopra i castagni malati. Ciò non può recare meraviglia. Il Gbelli, osservatore attentissimo, che per molti anni studiò la *moria* dei castagni, pure non lo ha mai osservato; ed in Francia, dove la malattia è stata anche oggetto di studio da parte di micologi e fitopatologi eminenti (Planchon, De Seynes, Mangin, Prilleux, Delacroix, Griffon, ecc.), non si era mai rinvenuto prima delle nostre pubblicazioni.

Che il quadro patognomonico della *moria* talvolta si complichi per la concomitanza dell'azione di altri funghi ed in particolar modo per quella del male del rotolo che talvolta afflitta i castagni, lo abbiamo chiaramente affermato nelle nostre precedenti pubblicazioni, ma noi riconfermiamo tuttora che in qualunque modo si manifesti la malattia, qualunque sia il suo decorso, è sempre il *Coryneum* l'agente che la determina, e che il suo micelio invade non solo la corteccia ma spesso anche il legno tanto dei rami quanto del tronco e delle radici, scendendo alle volte per esso più rapidamente che per la corteccia stessa, precorrendo così la necrosi corticale.

Il micelio del *Coryneum* è così caratteristico che non si può confondere con altri, specie pei suoi rami secondari non settati e tanto esili che spesso non arrivano a misurare un micro e mezzo di diametro.

Fra legno e corteccia è vero che qualche volta si osservano interruzioni nella necrosi, ma in questi casi ciò significa: o che siamo di fronte a diversi focolai d'infezione non arrivati a congiungersi fra loro, o che si tratta di uno dei casi eccezionali ai quali abbiamo accennato nella nostra quarta Nota.

In tali casi l'interruzione è solo apparente, ed il male allora si interna nel legno e per esso comunica ed affiora a tratti. Di ciò si può facilmente persuadere spaccando il tronco e le radici (nelle quali il fenomeno dell'interruzione superficiale è anche più frequente), come diremo meglio nel lavoro definitivo.

Il dott. Petri anche afferma che i cancri prodotti dal *Coryneum* non scendono più in basso dei rami di terzo e quarto ordine: anche qui l'autore non è nel vero.

(1) Che le piante di castagno non siano malate prima che abbia luogo l'attacco del *Coryneum*, lo prova anche il fatto che, facendo sezioni in corrispondenza di cancri giovanissimi, si trova che l'amido è scomparso dai tessuti di già invasi dal micelio del *Coryneum* stesso, mentre nei tessuti circostanti non ancora infetti, le cellule ne rigurgitano; ed altrettanto osservasi nei grossi rami e nelle radici.

Noi all'ultima mostra di Firenze avevamo esposto un lungo e grosso ramo di castagno di 60 cm. di circonferenza, nel quale si vedeva la striscia livida del cancro (cosparsa dalle pustole del *Coryneum*) la quale dall'estremità scendeva fino alla base; ed avremmo potuto esporre grossi alberi (se fosse stato possibile e facile il trasportarli) nei quali la striscia cancerosa si sarebbe potuta seguire lungo i rami e tutto il tronco fino alle radici; e ciò senza interruzione e senza che nessuna *Endothia* salisse al suo incontro per aiutarla a scendere. Anche nei grossi castagni che sopra un lato del tronco presentano una striscia longitudinale di corteccia morta o di legno denudato, come fossero stati percossi dal fulmine, non è difficile constatare come l'origine del cancro si trovi od all'estremità di uno o di più rami, od in punti intermedii di essi, ove cioè ebbe luogo l'attacco del *Coryneum*.

La malattia in questi casi ha decorso assai lento, e se l'albero è ancor vivo ed il male è sceso sino al pedale, non è difficile vedere, in corrispondenza della striscia cancerosa che ha raggiunto il terreno, le radici morte col caratteristico marciume nero, mentre le radici del settore opposto, non ancora infetto, possono continuare a vivere, e vanno morendo di mano in mano che il male si allarga.

Anche non pochi fatti si possono osservare in natura che parlano contro un costante iniziale attacco al colletto, come vuole il Petri; citiamone uno, l'ultimo da noi osservato. In Valle Freddana, alla sinistra della strada per Comaiore, un vecchio contadino, che la pensava diversamente dagli altri, ci additava una specie di oasi di parecchi ettari, formata da una rigogliosa polloneta dell'età di venti anni circa, posta nel mezzo di una plaga nella quale i castagni erano stati tutti distrutti dal male. Vi era una selva, diceva, che fu tagliata a raso, quando si vide che i rami incominciarono a secare, ed all'intorno i castagni perivano. Ora, se il male provenisse sempre dalle radici o dalla regione del colletto, come mai se le vecchie ceppe fossero state malate, come vuole il Petri, avrebbero potuto continuare a vivere e riprodurre la polloneta?

CONCLUDENDO: le prove addotte dal dott. Petri, d'una infezione ascendente dal colletto dovuta all'*Endothia radicalis* De Not., non sono attendibili; l'*Endothia radicalis* è un fungo *saprofita* che si rinviene sopra numerose e differentissime specie arboree in tutte le parti del mondo; essa si potrebbe tutto al più ritenere come un debole parassita delle ferite con azione limitatissima, quantunque le esperienze fatte finora questo nemmeno confermino; il *Coryneum* non ha bisogno che un altro fungo predisponga gli alberi al suo attacco, nè vi sono due infezioni distinte; cosicchè noi riconfermiamo, nonostante quello che ha stampato il dott. Petri, tutto quanto intorno alla *moria dei castagni*abbiamo nelle nostre precedenti pubblicazioni affermato.

Matematica. — *Un problema di eliminazione.* Nota del dottore L. ORLANDO, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE.

Siano

$$(1) \quad x = \varphi(t) \quad y = \psi(t)$$

due funzioni continue della variabile t in un intervallo (t_0, T) . Noi diremo d'aver risolto il problema dell'eliminazione di t quando avremo potuto scrivere un'equazione

$$(2) \quad F(x, y) = 0,$$

valida per ogni coppia x, y che simultaneamente verifica le (1). Se φ e ψ fossero funzioni razionali (anche fratte), allora la funzione risultante (per esempio nella forma di Sylvester) risolverebbe il problema.

Ma qui siamo in un'ipotesi assai più larga: supponiamo soltanto la continuità di φ e ψ ; e pertanto il problema si presenta sostanzialmente più difficile, visto che non possiamo ricorrere a quelle considerazioni d'algebra che rendono piuttosto agevole la formazione della funzione risultante. Un'estensione sarebbe sempre possibile quando si trattasse di funzioni date dal rapporto di due serie di potenze, ma richiederebbe lunghe ed acute disamine sugli algoritmi infiniti, che ne risulterebbero. Qui seguiremo una altra via.

L'insieme dei punti (x, y) , che verificano le (1), è un insieme evidentemente *chiuso* (è anche continuo, ma a noi basta la sua qualità d'essere chiuso). Assunto ad arbitrio, nel piano x, y , un punto ξ, η , consideriamo la funzione

$$R(\xi, \eta) = \sqrt{(\xi - \varphi)^2 + (\eta - \psi)^2}.$$

Questa funzione avrà, per ogni punto fisso ξ, η , un minimo assoluto $f(\xi, \eta)$. Questo minimo geometricamente s'interpreta come la distanza del punto x, y dalla *curva* (1).

Consideriamo la funzione $f(\xi, \eta)$ delle due variabili ξ, η . Se ξ ed η , rispettivamente poste in luogo di x, y nelle (1), le verificano, allora $f(\xi, \eta)$ si annulla, nè può evidentemente annullarsi in altri punti. La funzione $f(x, y)$ è dunque una delle risultanti (2) che noi cercavamo.

Il segno del radicale (3) può formare oggetto di eleganti considerazioni, che si riattaccano ad una magistrale trattazione contenuta nei primi capitoli dell'Analisi di Jordan. Si potrebbe imporre che in un punto molto remoto il radicale abbia un determinato segno, per esempio negativo, e che

sopra ogni poligonale muti di segno tutte le volte che la poligonale è traversata dalla curva continua.

Un altro modo di decidere siffatte questioni potrebbe essere quello di considerare per ogni punto ξ, η l'angolo *visuale* della curva. L'angolo visuale si può definire, come di consueto (valendosi del ds), se le (1) sono *à variation bornée*; ma si può anche svincolare dal ds , quando se ne intendano gli elementi come variazioni della funzione $\arctang \frac{y}{x}$. E allora, chiamando $\alpha(\xi, \eta)$ l'angolo visuale dal punto ξ, η , potremo scrivere

$$f(\xi, \eta) = R(\xi, \eta) [\alpha(\xi, \eta) - \pi],$$

assumendo R costantemente positivo, e chiamando punti *interni* quelli per i quali $f(\xi, \eta)$ risulta positiva, ed *esterni* quelli per i quali risulta negativa. In caso di punti doppi, si potranno chiamare punti *interni d'ordine v* quelli per i quali $\alpha - \pi$ supera $2(v-1)\pi$.

La trattazione precisa ed esauriente di queste considerazioni può essere un esercizio gradito e profittevole per chi conosca la trattazione di Jordan. Le presenti considerazioni interessano anche i dominî limitati da linee non continue, come quella linea che ha recentemente descritta la signorina Pia Nalli nei Rendiconti del Circolo matematico di Palermo.

Matematica. — *Un'osservazione sulle serie di potenze.* Nota del dott. L. ORLANDO, presentata dal Corrisp. A. DI LEGGE.

Matematica. — *Sul problema degli isoperimetri.* Nota di LEONIDA TONELLI, presentata dal Socio S. PINCHERLE.

Chimica tecnologica. — *Il freddo nella conservazione delle olive.* Nota del prof. G. SANI, presentata dal Socio G. KOERNER.

Le precedenti Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Meccanica celeste. — Prime conseguenze di una recente teoria della gravitazione: le disuguaglianze secolari. Nota di **G. PAVANINI**, presentata dal Socio **T. LEVI-CIVITA**.

1. In una recente Nota ⁽¹⁾, che ebbi l'onore di presentare all'Accademia, mi proposi di studiare il problema dei due corpi nel campo gravitazionale Einstein-Abraham. Ottenni delle equazioni approssimate fino al secondo ordine rispetto al rapporto fra la velocità dei corpi e quella di propagazione della luce, esenti da complicazioni funzionali, e tali da mettere in evidenza quanto c'è di diverso dal caso limite ordinario di una propagazione istantanea.

Nella Nota presente mi propongo di dedurre le principali conseguenze cui si perviene nello studio del problema indicato. A tale scopo, partendo dalle equazioni accennate, ricavo quelle che reggono il moto relativo, e, per renderne espressive le conseguenze salienti, interpreto i termini addizionali che vi si presentano come componenti di una forza perturbatrice della quale determino gli effetti col metodo classico della variazione delle costanti arbitrarie.

Le disuguaglianze secolari che in tal guisa ottengo dipendono non soltanto dal moto relativo dei due corpi, ma anche, in modo essenziale, dal loro movimento assoluto: circostanza questa manifestamente assai poco soddisfacente, per una teoria che, almeno inizialmente, era stata concepita per estendere alla gravitazione il principio di relatività. In base a tale teoria, l'assoluto, cacciato dallo schema elettromagnetico, riapparirebbe proprio là dove, colla meccanica classica, era scomparso da secoli.

Del resto, se non questi, altri inconvenienti della teoria suaccennata devono essere apparsi agli stessi Autori, poichè essi tendono a modificarne la struttura ⁽²⁾ (mantenendo certe relazioni fisiche che il principio di relatività ha fatto intravedere, ma rinunciando alla primitiva accezione del principio stesso).

2. *Equazioni del moto relativo.* — Nella Nota citata prendemmo in esame il moto di due corpi, designati, come le loro masse, con m ed m_0 e di coordinate (riferite ad un sistema di assi fissi) $\xi, \gamma, \zeta; \xi_0, \gamma_0, \zeta_0$.

⁽¹⁾ *Prime conseguenze d'una recente teoria della gravitazione.* Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXI, 2° sem. 1912.

⁽²⁾ Cfr. per es. Abraham, *Una nuova teoria della gravitazione*, Nuovo Cimento, ser. VI, fasc. 12, 1912.

In base alla teoria della gravitazione proposta dal sig. Abraham, e suggerita dal principio di relatività, abbiamo ottenuto per i due corpi rispettivamente le equazioni:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi'' = -fm_0 \frac{\xi - \xi_0}{r^3} + \frac{1}{c_0^2} \frac{fm_0}{r^2} \times \\ \quad \times \left\{ \frac{\xi - \xi_0}{r} \left(-\frac{2fm_0}{r} + v^2 - \frac{v_0^2}{2} + \frac{3}{2} v_{0r}^2 \right) + \xi' v_r + (\xi' - \xi'_0) v_{0r} \right\}, \\ \eta'' = -fm_0 \frac{\eta - \eta_0}{r^3} + \frac{1}{c_0^2} \frac{fm_0}{r^2} \times \\ \quad \times \left\{ \frac{\eta - \eta_0}{r} \left(-\frac{2fm_0}{r} + v^2 - \frac{v_0^2}{2} + \frac{3}{2} v_{0r}^2 \right) + \eta' v_r + (\eta' - \eta'_0) v_{0r} \right\}, \\ \zeta'' = -fm_0 \frac{\zeta - \zeta_0}{r^3} + \frac{1}{c_0^2} \frac{fm_0}{r^2} \times \\ \quad \times \left\{ \frac{\zeta - \zeta_0}{r} \left(-\frac{2fm_0}{r} + v^2 - \frac{v_0^2}{2} + \frac{3}{2} v_{0r}^2 \right) + \zeta' v_r + (\zeta' - \zeta'_0) v_{0r} \right\}; \end{array} \right.$$

e

$$(1') \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi'' = fm \frac{\xi - \xi_0}{r^3} - \frac{1}{c_0^2} \frac{fm}{r^2} \times \\ \quad \times \left\{ \frac{\xi - \xi_0}{r} \left(-\frac{2fm}{r} + v_0^2 - \frac{v^2}{2} + \frac{3}{2} v_r^2 \right) + \xi' v_{0r} - (\xi' - \xi'_0) v_r \right\}, \\ \eta'' = fm \frac{\eta - \eta_0}{r^3} - \frac{1}{c_0^2} \frac{fm}{r^2} \times \\ \quad \times \left\{ \frac{\eta - \eta_0}{r} \left(-\frac{2fm}{r} + v_0^2 - \frac{v^2}{2} + \frac{3}{2} v_r^2 \right) + \eta' v_{0r} - (\eta' - \eta'_0) v_r \right\}, \\ \zeta'' = fm \frac{\zeta - \zeta_0}{r^3} - \frac{1}{c_0^2} \frac{fm}{r^2} \times \\ \quad \times \left\{ \frac{\zeta - \zeta_0}{r} \left(-\frac{2fm}{r} + v_0^2 - \frac{v^2}{2} + \frac{3}{2} v_r^2 \right) + \zeta' v_{0r} - (\zeta' - \zeta'_0) v_r \right\}. \end{array} \right.$$

In esse è

$$r^2 = (\xi - \xi_0)^2 + (\eta - \eta_0)^2 + (\zeta - \zeta_0)^2,$$

c_0 valore corrente della velocità della luce, e $v, v_r; v_0, v_{0r}$ rappresentano le velocità dei due corpi m ed m_0 e le loro componenti secondo la retta (e nel verso) $m_0 m$.

Poniamo ora

$$\xi - \xi_0 = x, \quad \eta - \eta_0 = y, \quad \zeta - \zeta_0 = z;$$

cosicchè x, y, z sono le coordinate di m riferite ad un sistema di assi paralleli agli assi fissi ed aventi l'origine in m_0 . Ne segue

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

Indichiamo con V la velocità relativa di m rispetto ad m_0 , e con V_r la sua componente secondo la congiungente i due corpi.

Poniamo ancora

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} P = \frac{1}{2c_0^2 r^3} \left\{ -\frac{4}{r} f^2 (m_0^2 + m^2) + f(2m_0 - m) (V^2 + 2V \times v_0) + \right. \right. \\ \left. \left. + k^2 (v_0^2 + 3v_{0r}^2) + 3fmV_r(V_r + 2v_{0r}) \right\}, \\ Q = \frac{f}{c_0^2 r^2} \left\{ (m_0 - m) V_r + (2m_0 - m) v_{0r} \right\}, \\ R = \frac{1}{c_0^2 r^2} (fm_0 V_r + k^2 v_{0r}), \end{array} \right.$$

(nelle quali è $k^2 = f(m_0 + m)$); e

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} L = Px + Qx' + R\xi'_0, \\ M = Py + Qy' + R\eta'_0, \\ N = Pz + Qz' + R\zeta'_0. \end{array} \right.$$

Le equazioni del moto di m rispetto ad m_0 si ottengono sottraendo le (1') dalle (1); esse sono adunque

$$(4) \quad x'' + \frac{k^2}{r^2} x = L, \quad y'' + \frac{k^2}{r^2} y = M, \quad z'' + \frac{k^2}{r^2} z = N.$$

Confrontando le (4) con le equazioni ben note del moto ellittico si deduce che L, M, N possono essere considerate quali componenti della forza perturbatrice conseguenza della legge di attrazione risultante dalle vedute del sig. Abraham. Queste componenti, oltre che dagli elementi del moto relativo, dipendono anche da quelli del moto assoluto.

3. Componenti S, T, W della forza perturbatrice. — Allo scopo di determinare gli effetti di tale forza perturbatrice, ci serviremo delle equazioni che danno le variazioni delle costanti arbitrarie. Per l'uso di tali equazioni necessita conoscere le componenti della forza stessa secondo la direzione del raggio vettore (S), della normale a questo raggio contenuta nel piano dell'orbita osculatrice (T), e della normale a questo piano (W).

Indicheremo i coseni degli angoli che queste direzioni formano con gli assi x, y, z a norma dello specchietto

	x	y	z
S	α	β	γ
T	α'	β'	γ'
W	α''	β''	γ''

Essendo L, M, N le componenti della forza perturbatrice secondo gli assi x, y, z , risulta:

$$S = L\alpha + M\beta + N\gamma ,$$

$$T = L\alpha' + M\beta' + N\gamma' ,$$

$$W = L\alpha'' + M\beta'' + N\gamma'' .$$

Per esprimere in forma definitiva S, T, W ricordiamo che, rappresentando, come al solito, con e, p , e w l'eccentricità, il *parametro dell'orbita*, e l'*anomalia vera*, si ha

$$(5) \quad r = \frac{p}{1 + e \cos w} , \quad \frac{dw}{dt} = \frac{k \sqrt{p}}{r^2} .$$

Di più se con $A, B, C; -A_1, -B_1, -C_1$ indichiamo i valori di α, β, γ rispettivamente per $w = 0$ e $w = \frac{\pi}{2}$, allora

$$\alpha = \frac{x}{r} = A \cos w - A_1 \sin w ,$$

$$\beta = \frac{y}{r} = B \cos w - B_1 \sin w ,$$

$$\gamma = \frac{z}{r} = C \cos w - C_1 \sin w :$$

inoltre

$$\alpha' = \frac{\partial \alpha}{\partial w} , \quad \beta' = \frac{\partial \beta}{\partial w} , \quad \gamma' = \frac{\partial \gamma}{\partial w} .$$

(È noto poi che $\alpha'', \beta'', \gamma''$ non dipendono dall'anomalia vera).

In base a queste formole ed alle (3) otteniamo

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} S = Pr + QV_r + Rv_{or} , \\ T = Q \frac{k \sqrt{p}}{r} - R(\lambda \sin w - \mu \cos w) , \\ W = Rv , \end{array} \right.$$

nelle quali λ, μ, ν sono le componenti di v_0 secondo gli assi del nuovo sistema quando questo occupa la posizione perielia.

Se teniamo presente ancora che

$$(7) \quad \begin{cases} V = \frac{k^2}{p} (1 + e^2 + 2e \cos w), \\ V_r = \frac{ke}{\sqrt{p}} \sin w, \\ v_{0r} = \lambda \cos w + \mu \sin w. \end{cases}$$

potremo senz'altro considerare le quantità S. T. W come funzioni esplicite dell'anomalia vera.

4. *Disuguaglianze secolari.* — Per la determinazione di queste disuguaglianze partiremo dalle note equazioni che danno le variazioni delle costanti arbitrarie, equazioni che per maggiore chiarezza trascriviamo ⁽¹⁾:

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= \frac{2a^3}{k\sqrt{p}} \left(e \sin u S + \frac{p}{r} T \right), \\ \frac{de}{dt} &= \frac{\sqrt{p}}{k} \{ \sin u S + (\cos u + \cos w) T \}, \\ \frac{d\varphi}{dt} &= \frac{r}{k\sqrt{p}} \cos \eta W, \\ \text{sen } \varphi \frac{d\theta}{dt} &= \frac{r}{k\sqrt{p}} \text{sen } \eta W, \\ e \frac{d\varpi}{dt} &= 2e \text{sen}^2 \frac{\varphi}{2} \frac{d\theta}{dt} + \frac{1}{k} \frac{\bar{p}}{1 - \cos w} S + \left(1 + \frac{r}{p} \right) \text{sen } u T, \\ \frac{ds}{dt} &= -\frac{2r}{k\sqrt{p}} S + (1 - \sqrt{1 - e^2}) \frac{d\varpi}{dt} + 2\sqrt{1 - e^2} \text{sen}^2 \frac{\varphi}{2} \frac{d\theta}{dt}. \end{aligned}$$

In queste equazioni è noto che $a, \varphi, \theta, \varpi, \varepsilon, \iota, u$ rappresentano rispettivamente il *semi-grand'asse*, l'*inclinazione*, la *longitudine del nodo*, la *longitudine del perielio*, la *longitudine media all'epoca 0*, l'*argomento della latitudine*, e l'*anomalia eccentrica*. Sappiamo ancora che

$$\eta = g + w \quad \text{e} \quad \cos u = \frac{\cos w + e}{1 + e \cos w}.$$

Per fare un assaggio delle conseguenze alle quali siamo condotti dalla teoria di cui ci occupiamo potremo supporre λ, μ, ν come delle quantità

(1) Cfr. ad es. Tisserand, *Mécanique céleste*, tom. I, pag. 433.

costanti ⁽¹⁾. Allora sostituendo nelle equazioni soprascritte i valori di S , T , W dati dalle (6), ed assumendo w come variabile di integrazione (avendo presente a tale scopo le (5) e le (7)), con facile calcolo, integrando e tenendo conto dei soli termini secolari, otteniamo le disuguaglianze:

$$\left. \begin{aligned}
 \delta x &= - \frac{a^3 e f m_0}{c_0^2 k \sqrt{p^3}} \lambda w, \\
 \delta e &= \frac{\lambda}{c_0^2 e^2} \left\{ 2(1 - e^2) \mu - \frac{3e^2 - 2}{2k \sqrt{p}} e f m_0 \right\} w, \\
 \delta \varphi &= - \frac{v}{c_0^2 e^2} \left\{ \cos g \lambda + \sin g \left(\mu + \frac{e f m_0}{k \sqrt{p}} \right) \right\} w, \\
 \sin \varphi \delta \theta &= - \frac{v}{c_0^2 e^2} \left\{ \sin g \lambda - \cos g \left(\mu + \frac{e f m_0}{k \sqrt{p}} \right) \right\} w, \\
 \delta \varpi &= \tang \frac{\varphi}{2} \delta \theta + \frac{1}{2 c_0^2 e^4} \left(\frac{4e^4}{k^2 p} f^2 (m_0^2 + m^2) - \frac{2e^4}{p} f m_0 + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{e(e^2 - 2)\mu}{\sqrt{p}} f m_0 + (2 - e^2)(\lambda^2 - \mu^2) \right) w, \\
 \delta \varepsilon &= (1 - \sqrt{1 - e^2}) \delta \varpi + \sqrt{1 - e^2} \tang \frac{\varphi}{2} \delta \theta + \\
 &\quad + \frac{2}{c_0^2 k^2 e^2} \left\{ \frac{4e^2}{p} f^2 (m_0^2 + m^2) - \frac{5k^2 e^2}{p} f m_0 - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{ke\mu}{p} f (7m_0 + 3m) + 4k^2(\lambda^2 - \mu^2) \right\} w.
 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Dall'esame di questi valori rimane confermato che le disuguaglianze secolari dipendono dagli elementi del moto assoluto. Risultato questo che, oltre ad esser poco confortante (come osservammo) per la nuova teoria, ci impedisce, anche, di misurarne gli effetti in qualche pratica applicazione.

5. *Disuguaglianze secolari in casi speciali.* — Allo scopo di rendere espressivi i risultati conseguiti, esaminiamo a quali conclusioni siamo condotti nell'ipotesi che la velocità del sistema dei due corpi abbia direzioni particolari, oppure sia sensibilmente nulla. Il baricentro di detto sistema noi immagineremo si confonda col corpo maggiore ⁽²⁾.

(1) È quello che fanno anche Lehmann-Filhès ed Hepperger nei loro studi relativi agli effetti dovuti alla velocità di propagazione della gravitazione. Cfr. *Astronomische Nachrichten*, n. 2630; e *Sitzungsberichte der k. k. Ak. der Wiss. [Mathematische Classe]*, Vienna, 1888.

(2) Ciò è acconsentito, in prima approssimazione, per esempio nel caso del moto di un corpo del sistema planetario.

Consideriamo quattro casi:

1°) La velocità del sistema sia diretta secondo l'asse maggiore, sia cioè $\mu = \nu = 0$. Allora dalle (8) si deduce: $\delta\varphi = \delta\theta = 0$ e

$$\begin{aligned}\delta a &= -\frac{\alpha^3 e \lambda}{c_0^2 k \sqrt{p^3}} f m_0 w, \\ \delta e &= \frac{(2 - 3 e^2) \lambda}{2 c_0^2 e^2 k \sqrt{p}} f m_0 w, \\ \delta\varpi &= \frac{1}{c_0^2} \left\{ \frac{2}{k^2 p} f^2 (m_0^2 + m^2) - \frac{f m_0}{p} + \frac{2 - e^2}{2 e^4} \lambda^2 \right\} w.\end{aligned}$$

Da queste relazioni risulta che se $\lambda > 0$ (cioè la velocità del sistema è diretta verso il perielio) è sempre $\delta a < 0$, nel mentre δe è positiva o negativa a seconda che $e^2 < \frac{2}{3}$ (come avviene per tutti i corpi del sistema planetario) o $e^2 > \frac{2}{3}$. I due corpi finiranno quindi a cadere uno sull'altro, ma con un movimento che, in relazione al valore di e , tende a divenire rettilineo o circolare.

Se la velocità del sistema è invece diretta verso l'afelio ($\lambda < 0$), esaminando i valori di δa e δe si conclude che i due corpi si allontanano indefinitamente descrivendo una traiettoria che va assumendo una forma circolare o rettilinea a seconda che è $e^2 < \frac{2}{3}$ o $e^2 > \frac{2}{3}$.

In ogni caso (almeno finchè l'orbita osculatrice conserva carattere ellittico) l'asse dell'orbita è soggetto ad uno spostamento continuo nel senso del moto del corpo minore.

2°) La velocità del sistema abbia la direzione dell'asse minore, si abbia cioè $\lambda = \nu = 0$. Allora dalle (8) otteniamo: $\delta a = \delta e = \delta\varphi = \delta\theta = 0$ e

$$\delta\varpi = \frac{1}{c_0^2} \left\{ \frac{2}{k^2 p} f^2 (m_0^2 + m^2) - \frac{1}{p} f m_0 + \frac{(e^2 - 2) \mu}{2 e^3 \sqrt{p}} f m_0 + \frac{e^2 - 2}{2 e^4} \mu^2 \right\} w.$$

In questo caso adunque la forza perturbatrice considerata ha solo per effetto di spostare l'asse dell'orbita, spostamento che, almeno per $\mu > 0$ e $e^2 \leq 2$, è diretto nel senso del moto di m .

3°) La velocità del sistema sia diretta secondo la perpendicolare al piano dell'orbita: perciò $\lambda = \mu = 0$, $\delta a = \delta e = 0$, e

$$\begin{aligned}\delta\varphi &= -\frac{\nu f m_0}{c_0^2 e k \sqrt{p}} \operatorname{sen} gw, \\ \operatorname{sen} \varphi \delta\theta &= \frac{\nu f m_0}{c_0^2 e k \sqrt{p}} \operatorname{cos} gw, \\ \delta\varpi &= \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} \delta\theta + \frac{f}{c_0^2 p} \left\{ \frac{2 f (m_0^2 + m^2)}{k^2} - m_0 \right\} w.\end{aligned}$$

Abbiamo così uno spostamento continuo solo nella posizione dell'orbita, spostamento che varia a seconda del verso della velocità del sistema, ed anche dal valore delle diverse costanti.

4º) *La velocità del sistema si consideri nulla, sia cioè $\lambda = \mu = \nu = 0$.* In questo caso si avvertono variazioni secolari solo nella longitudine del perielio, per la quale abbiamo

$$\delta\omega = \frac{f}{c_0^2 p} \left(\frac{2f(m_0^2 + m^2)}{k^2} - m_0 \right) w.$$

Questa espressione dipende unicamente dal valore corrente della velocità della luce, e quindi dalla velocità di propagazione dell'attrazione. Nel caso di Mercurio in un secolo si ha $\delta\omega = 14'',52$.

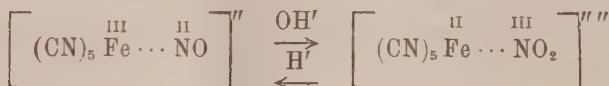
Chimica. — *Sulla reazione del nitroprussiato con l'acetone* (¹).
Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio A. ANGELI.

La reazione cromatica del nitroprussiato con l'acetone in presenza di alcali venne proposta da Legal e Le Nobel (²) fino dal 1883. Questa reazione come era noto anche allora (³), non è affatto specifica per l'acetone: essa viene fornita con variazioni di colore più o meno spiccate non solo da altri chetoni e da aldeidi, ma anche da varie sostanze di natura diversa. Per opera di Belá v. Bittó (⁴) e del Denigès (⁵) la reazione venne studiata sistematicamente nei vari gruppi di composti.

La reazione si compie allorchè il nitroprussiato reagisce con la sostanza organica all'istante in cui si rende alcalina la soluzione: l'alcali in generale viene aggiunto al nitroprussiato dopo il composto organico o contemporaneamente ad esso.

Il meccanismo della reazione di Legal è tuttora incognito.

Il nitroprussiato, come venne stabilito dalle ricerche di K. A. Hoffmann (⁶) si trasforma in nitritoferropentacianuro per azione degli alcali: reazione reversibile per opera degli acidi:



(¹) Lavoro eseguito nel laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto Tecnico Superiore di Milano.

(²) Jahresb. Fortschritte d. Chemie, 1883, pag. 1648.

(³) Weyl (reazione con la creatinina), Berichte, 1878, pag. 2175.

(⁴) Denigès, Bulletin (3), 15, pag. 1058; Bull. (3), 17, pag. 381.

(⁵) Bela v. Bittó, Liebig's Annalen, 267, pag. 372.

(⁶) K. A. Hoffmann, Liebig's Annalen, 312, pag. 1.

Come venne già osservato, e come confermano le esperienze che comunque più oltre, il nitritoferropentacianuro, il nitroprussiato cioè che ha subito l'azione degli alcali, non produce la reazione cromatica con l'acetone. Il composto colorato si produce allorquando il nitroprussiato subisce l'azione degli alcali in presenza dell'acetone: la reazione cromatica avviene dunque prima che esso si trasformi nel nitritoferrocianuro di Hoffmann.

I chetoni che producono la reazione cromatica, come si deduce dai lavori degli autori su citati, sono tutti chetoni che contengono l'aggruppamento $-\text{CH}_2-\text{CO}-$, capaci cioè di generare isonitrosoderivati reagendo con l'acido nitroso od i nitriti alcoolici. A me sembrò che la reazione si dovesse alla formazione di un ione complesso, contenente, oltre l'aggruppamento $\text{Fe}(\text{CN})_5$, un prodotto di condensazione del gruppo NO del nitroprussiato con il chetone.

La colorazione dell'acetone scompare lentamente ed al colore rosso-aranciato succede il giallo: ho riconosciuto infatti che i sali colorati sono assai instabili.

Inoltre è noto che il prodotto finale della reazione è l'acquoferropentacianuro (¹), $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Si doveva quindi ammettere, nell'ipotesi su emessa, che per scissione dell'ione complesso colorato si sarebbero dovuti liberare da esso dei composti azotati derivati dall'acetone e fra questi principalmente l'isonitrosoacetone, per le ragioni che discuterò in seguito.

Ho riconosciuto infatti che dai prodotti di scissione del sale colorato si può ricavare nettamente l'isonitrosochetone, e ho verificato che la sua formazione è contemporanea alla reazione cromatica.

PARTE Sperimentale.

Acetone. — Facendo agire nitroprussiato nei rapporti di una molecola per una di acetone e due di soda, si ha una soluzione intensamente colorata in rosso-aranciato: questa soluzione lasciata a sè perde il suo colore gradatamente volgendo al giallo. Tale trasformazione si ottiene rapidamente a caldo a temperature da 30° a 40° .

I tentativi da me compiuti per isolare il sale rosso mi condussero a riconoscere che la reazione cromogena non procede in generale in modo completo: il sale colorato contiene quantità variabili di nitritoferrocianuro. L'azione degli alcali può generare due reazioni: quella di condensazione del nitroprussiato con l'acetone, e quella di semplice trasformazione in nitrito-cianuro. La formazione dei due prodotti diversi sarà necessariamente legata ai rapporti di velocità delle due reazioni.

Ho condotto la reazione in soluzioni di nitroprussiato sature, a 0° : con l'alcool si precipita poi dalla soluzione uno strato molto denso colorato in rosso. Il sale così precipitato venne lavato ripetutamente con alcool, sempre

(¹) K. A. Hoffmann, loc. cit., pag. 12.

mantenendolo a 0°, infine venne deacquificato con alcool metilico e indi lavato con etere anidro. Venne posto subito nel vuoto su potassa e acido solforico: si presenta in polvere rosso-scura solubilissima in acqua, facilmente deliquescente: la soluzione ha la colorazione rossa caratteristica. Si decomponne lentamente anche in essicatore. Con iodo e potassa fornisce iodoformio e perde il suo colore: decomposto, come esporrà in seguito, cede isonitroso-acetone. Esso contiene, come dissì, del nitritocianuro: la sua decomponibilità rese vani i tentativi fatti per purificarlo.

Tentai inoltre di isolare il sale violetto che si forma allorchè si acidifica con acido acetico, o altro acido debole, la soluzione del sale precedente. Dalla soluzione preparata nel modo anzidetto venne precipitato con l'alcool il sale rosso-oleoso. Ho poi acidificato con acido acetico, aggiungendo un lieve eccesso di acido, sul rapporto di una molecola per una di nitroprussiato impiegata: ottenni così la soluzione violetta, densa. Ma da essa si separa con difficoltà il sale colorato. Con l'alcool si precipita un lieve strato di soluzione oleosa, nera; essa venne lavata ripetutamente con alcool metilico anidro, per estrarre il nitroprussiato eventualmente presente, infine con etere assoluto. Ottenni così un sale rossastro che venne mantenuto fino a peso costante nel vuoto, come il sale precedente. Esso pure è solubilissimo in acqua, deliquescente, impartisce alla soluzione il colore rosso-violetto intenso, con alcali assume colore rosso-aranciato. Il rapporto tra ferro e sodio venne costantemente trovato di 1 Fe : 3 Na, ma la sua composizione non è costante: d'altra parte esso è facilmente decomponibile. Fornisce iodoformio con gli alcali e iodio: si decomponе cedendo isonitrosoacetone.

Dirò infine che questo sale non separa iodo dall'ioduro potassico (¹), dà tutte le reazioni dei ferropentacianuri e non contiene nitroprussiato: con i sulfuri alcalini produce una colorazione rosso-aranciata.

Già con l'acetofenone i sali colorati appaiono più stabili, e mi riserbo di studiare in altri casi sali analoghi.

Le osservazioni seguenti illustrano ulteriormente la reazione dei chetoni col nitroprussiato:

1) A gr. 15 di nitroprussiato, disciolti in 60 cc. di acqua, raffreddando a 0°, vennero aggiunti cc. 30 di soda 4N e dopo cc. 5 di acetone: la soluzione presenta soltanto il colore giallo-aranciato del nitrosoferrocianuro. Essa venne versata rapidamente, subito dopo, in 60 cc. di acido solforico 2 N, mantenendo tutto a 0° e con agitazione continua. La soluzione acidificata, che ha colore giallo verdastro, venne subito estratta con etere: l'etere non fornì affatto le reazioni dell'isonitrosoacetone, nè lasciò alcun residuo di questo prodotto.

(¹) Questo carattere lo differenzia ancora dal sale $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, violetto, che inoltre a differenza del sale qui descritto è solubile in alcool metilico.

2) Alla stessa quantità di nitroprussiato in 60 cc. di acqua, e nelle identiche condizioni precedenti, vennero aggiunti prima i 5 ccm. di acetone e dopo i cc. 30 di soda: la soluzione mostra la colorazione rossa intensa. Ho acidificato immediatamente nella maniera precedente con 60 cc. di acido solforico 2 N: la soluzione assunse il colore violetto caratteristico. Lo stesso volume di etere estraе in questo caso isonitrosoacetone, che svaporato lascia come residuo cristallino allo stato pressochè puro. Per avere una decomposizione completa ed apprezzare il rendimento totale della reazione, ho di nuovo alcalinizzato con soda ed ho riscaldato la soluzione per qualche minuto a 30°-40°. Scoparsa la colorazione rossa ho acidificato nuovamente ed estratto ancora con etere: ottenni così un rendimento totale di isonitrosoacetone del 40 % circa, rispetto alla quantità di NO impiegato come nitroprussiato.

Rendimento identico si ottenne anche estraendo, subito dopo aggiunta la soda, con etere la più gran parte dell'acetone rimasto inalterato. Decomponendo poi il liquido alcalino a 30°-40° e infine acidificando nel modo anzidetto.

Ciò venne verificato in prove diverse. Inoltre:

1') A 30 grammi di $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, nitritoferrocianuro cristallizzato, disciolto in 60 cc. di acqua, vennero aggiunti ccm. 10 di acetone, e dopo gr. 4,5 di soda, raffreddando a 0°: il colore della soluzione rimane inalterato, e da essa l'alcool separa nitritoferrocianuro inalterato, che ricristallizza; la massa del sale non contiene affatto isonitrosoacetone. Trattato, come venne su descritto, prima a caldo con alcali poi acidificato con acido solforico, rigenera nella più gran parte nitroprussiato e fornisce poco acido nitroso: estraendo il liquido stesso con etere non si ottiene isonitrosoacetone.

2') Invece aggiungendo, in condizioni eguali alle precedenti, ad una quantità equimolecolare di nitroprussiato (gr. 17 in 60 ccm. di acqua) i 10 cc. di acetone e dopo gr. 9 di soda, con alcool ho separato il sale rosso su descritto, che decomposto a 35° in presenza di alcali e poi acidificato cede all'etere isonitrosoacetone, con rendimento analogo al precedente.

L'isonitrosoacetone, ottenuto nelle reazioni su descritte, venne riconosciuto in tutte le sue reazioni caratteristiche: venne ricristallizzato dal benzolo, o dall'etere ed etere petrolio. Fonde a 68°. L'analisi fornì i risultati seguenti:

gr. 0,1500 di sostanza fornirono cc. 20,6 di N_2 a 754 mm. e a 15°. N trovato 16,14 %; calcolato per $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ 16,09 %.

Acetofenone. — Esperienze analoghe alle precedenti vennero condotte con l'acetofenone.

A gr. 15 di nitroprussiato in 50 di acqua vennero aggiunti gr. 6 di acetofenone e tanto alcool da portare il chetone in soluzione: raffreddando a 0° ho aggiunto poi cc. 30 di soda 4 N: ottenni così una soluzione molto intensamente colorata in rosso viola. Ho estratto subito con etere l'acetofenone e rimasto inalterato e parte dell'alcool. La soluzione venne quindi decomposta nel modo su esposto per l'acetone a 35°-40°; dopo acidificazione con acido solforico diluito ho separato con etere l'isonitrosoacetofenone pressochè puro, con rendimento del 50 % circa.

L'isonitrosoacetofenone venne ricristallizzato dall'etere acetico. Fonde a 129°, in accordo con i dati della letteratura. L'analisi diede il risultato seguente:

gr. 0,1872 di sostanza fornirono cc. 15 di N₂ a 762 mm. e a 14°; N trovato 9,55 %; calcolato per C₈H₇O₂N 9,40 %.

CONCLUSIONE.

Le esperienze che ho descritto dimostrano la formazione degli isonitrosochetoni contemporaneamente allo stabilirsi della colorazione di Legal, e che nei sali colorati che ho isolato, per quanto impuri, vi è contenuto un aggruppamento che può fornire l'isonitrosochetone.

La regola su ricordata cui pervennero tanto Belá v. Bittó ⁽¹⁾ come Denigès ⁽²⁾ è che tutti i chetoni e le aldeidi ⁽³⁾ aventi almeno un'aggruppamento —CO—CH_n— danno la reazione col nitroprussiato; ricordo che l'acetilacetone (CH₃.CO.CH₂.CO.CH₃) manifesta al massimo grado la reazione: è dieci volte più sensibile di quella dell'acetone ⁽⁴⁾.

La rapidità con cui il nitroprussiato reagisce con i chetoni, aventi idrogeno mobile unito a carbonio, trova un riscontro nella facilità con cui molti di essi reagiscono con l'acido nitroso o con i nitriti alcoolici per produrre gl'isonitrosoderivati ($\text{C}=\text{NOH}$) nell'avidità con cui essi assorbono l'ossido di azoto NO in presenza di alcoolato od anche alcali, per formare le cosiddette isonitramine ⁽⁵⁾ ($\text{C}-\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$).

⁽¹⁾ loc. cit., pag. 377.

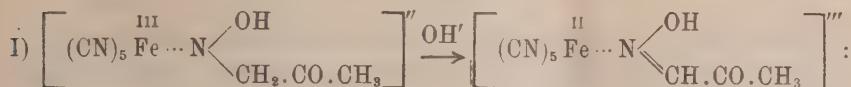
⁽²⁾ Bull. (3), 15, pag. 1060.

⁽³⁾ Secondo Belá v. Bittó (loc. cit.) si avrebbero due eccezioni nelle aldeidi aromatiche, nel senso che fornirebbero la reazione l'aldeide anisica e quella cuminica. Non ho sperimentato con la cuminica, ma con l'anisialdeide non sono riuscito ad avere le reazioni col nitroprussiato, in soluzione acquosa come in alcool etilico e metilico.

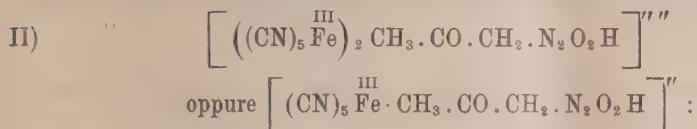
⁽⁴⁾ Denigés, loc. cit.

⁽⁵⁾ Traube, Liebig's Annalen, 300, pag. 83.

Si debbono prendere in considerazione due possibilità per la formazione e la struttura dell'ione complesso colorato.



in questo schema il nitroprussiato reagirebbe dapprima come un nitrosoderivato e poi il ferro, riducendosi a ferroso nel mezzo alcalino, ossiderebbe l'azoto a trivaleente costituendosi così l'aggruppamento ossimico (¹).



in questo caso l'NO reagirebbe come l'ossido di azoto libero, concorrendo cioè alla formazione dell'aggruppamento di una isonitramina (²).

Entrambe queste ipotesi spiegherebbero la formazione dell'isonitrosochetone: la prima per scissione diretta dell'ione complesso, la seconda per scissione dell'isonitramina. Le isonitramine sono in molti casi facilmente decomponibili in mezzo acido; possono scindersi in protossido d'azoto e iso-nitrosoderivati (³).

Come è noto la colorazione rossa dell'acetone passa al violetto per aggiunta di acido debole organico od inorganico (⁴), od anche per forte diluizione con acqua: questo cambiamento si può spiegare nelle formole premesse con la salificazione in mezzo alcalino dell'idrogeno dell'aggruppamento azotato.

I risultati da me ottenuti finora non permettono di decidere fra le due ipotesi, ma occorrerà estendere le ricerche a sali analoghi più stabili.

Mi riserbo di ritornare su gli argomenti che ho trattato.

(¹) I sali ferrosi complessi delle diossime studiati da Tschugaeff (Zeit. anorg. Chemie, 46, 158), sono colorati intensamente, in soluzione, in rosso-porpora o rosso-violetto. Io ho osservato sali ferrosi dell'isonitrosoacetone e dell'isonitrosoacetofenone pure intensamente colorati.

(²) Nell'acetone, per azione del NO libero, la reazione non venne però finora arrestata ad una isonitramina $\text{CN}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2 \text{O}_2 \text{H}$: si giunse alla $\text{CH}_3(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2$ con scissione della catena dell'acetone (Traube, loc. cit.). L'isonitramina acetonica non può escludersi almeno come termine di passaggio.

(³) Traube, loc. cit., pagg. 89 e 127. Potrebbe anche avvenire una scissione della isonitramina, con formazione d'isonitrosoderivato, per l'azione ossidante del cianuro ferroico in mezzo alcalino.

(⁴) Belá v. Bittó, loc. cit.

Chimica. — *Il Critmene. Sua formola di costituzione* ⁽¹⁾.
Nota III di L. FRANCESCONI e E. SERNAGIOTTO; presentata dal
Corrisp. BALBIANO.

Nell'essenza di Crithmum, di Sardegna, a differenza di quella di C. M. della Charente inf. studiata da F. Borde e Délépine, si contengono due terpeni tetravalenti: il β -Felandrene ed un altro, *inattivo*, le cui costanti sono:

(I) P. e. 178°-80°, (H = 759 mm.) ; Nd. I,4806, P. s. (T = 12°) 0,8679.

Detto terpene, cui abbiamo assegnato il nome di *Critmene*, dà una serie molto ricca di derivati.

Nitrosocloruro α pf. 101°-2°; β pf. 104°.

Nitrolpiperide α 138°; β 138°.

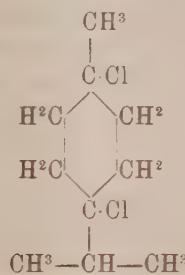
Nitrolbenzilammina pf. 104°.

Nitrosato pf. 104°.

Nitrosito pf. 89°.

Dal nitrosocloruro per azione di KOH alcoolica si ottengono due sostanze: bianca pf. 131° e una gialla pf. 53°-54°.

Il tetrabromuro è oleoso. Per azione di HCl umido origina il dicloridato del *terpinene* pf. 52°



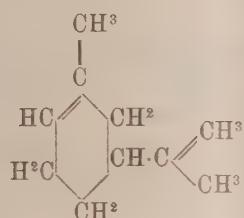
Con acido solforico, sulla sua soluzione acetica, dà una colorazione *rossovinosa*.

L'insieme dei caratteri del terpene e dei suoi derivati ne esclude la identità con altri terpeni inattivi e coi racemi delle forme attive sinora conosciute.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

Possiamo dimostrarlo facilmente passando in rassegna i vari terpeni naturali e sintetici che si conoscono, il che varrà anche per una indagine sulla formula di struttura di questo terpene.

Escludiamo senz'altro i terpeni bivalenti, tipo α - β -pinene, canfene, fenchene, tujene e sabinene, dai quali esso differisce per l'elevato punto di ebullizione, indice di rifrazione molecolare e soprattutto perchè assorbe quattro atomi di bromo; ed escludiamo pure fra i tetravalenti il silvestrene naturale

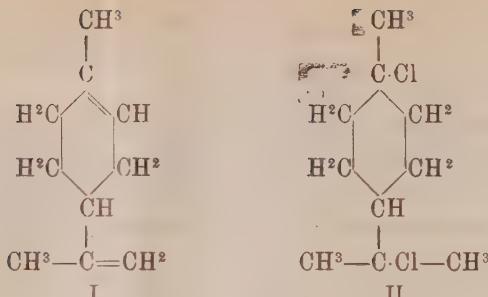


unico derivato del metacimene (nelle Pinacee di Svezia e di Finlandia) il quale, oltre che essere attivo, ha il nitroso cloruro fusibile a 106°-07°, la di cui benzilammina fonde a 71°-72°; ed il bicloridrato caratteristico fusibile a 72°. Nè potrebbe essere il silvestrene racemico oltrechè per la reazione cromatica rosea, invece che azzurra, principalmente perchè da un terpene di detta formula non potrebbe mai derivare il dicloridrato del terpinene.

Prima di passare alle serie di terpeni conosciuti, esaminiamo in blocco le altre formole disponibili, per il Critmene, come derivato del paracimene. Le formole Δ 2-4 Δ 2-5; Δ (1-7)8-9; Δ 2-4-8; Δ 3-8-9, sono da escludersi, perchè da nessuna nelle condizioni sperimentali del Critmene, potrebbe derivare il cloridrato del Terpinene.

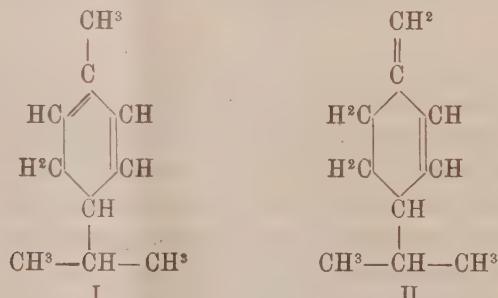
E venendo ora agli altri derivati del P. cimene, alla cui classe è da ascriversi il Critmene per il fatto importante suaccennato, incominciamo dal più diffuso, il Limonene o Carvene, I. Questo nelle due forme D e L otticamente attive, è naturalmente da escludersi per l'attività ottica e perchè dà una serie di derivati assai diversa dal Critmene (Nitrosocloruro α e β fus. 103°-106°; Piperidi α e β fus. 93°-110°; Benzilammina fus. 93°; Ossima 72°; Nitrosato liquido, tetrabromuro cristallino fus. 104°-105°).

Passando poi al Dipentene, inattivo racemico, pure diffuso e che presenta qualche somiglianza col Critmene, anch'esso dà una serie pure diversa di derivati (Nitrosocloruro α . 78°-104°; Piperide α . β . 151°-152°; benzilammina 110°; Nitrosato 84°; Tetrabromuro 124°. non dà Nitrosito). È quindi da escludersi, oltrechè per il fatto che tanto esso come le sue forme attive per azione dell'HCl, danno il dicloridrato, diverso da quello del Critmene, fus. a 49°-50°, della formula (II)



cioè con gli alogenii agli atomi di C quaternarii, e che va sotto il nome di cloridrato del Dipentene; per quanto si possa generarlo anche da altri terpeni anche bivalenti come il β -Pinene.

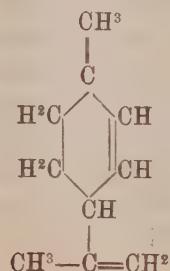
Prendendo ora in esame una coppia di terpeni pure assai diffusi, cioè l' α ($\Delta 2\text{-}6$) I, ed il β ($\Delta 2\text{-}1\cdot7$) II, Fellandreni



è facile dimostrarne la diversità del Critmene.

Le forme attive, conosciute e studiate, naturalmente differiscono per il potere rotatorio, oltreché per i punti di ebullizione più bassi del Critmene. Nè potrebbero sospettarsi le relative forme racemiche, le quali, come è noto, darebbero serie di derivati poco differenti dalle forme attive, perchè non dovrebbero dare nitrosocloruri nelle condizioni in cui si forma quello del Critmene e d'altronde questi, come quello del β -Fellandrene attivo, avrebbero proprietà assai diverse, decomponendosi questo facilmente e dando colle basi organiche prodotti oleosi. Avrebbero d'altra parte cloridrati e bromuri oleosi, nitrosati oleosi e solo nitrositi cristallini.

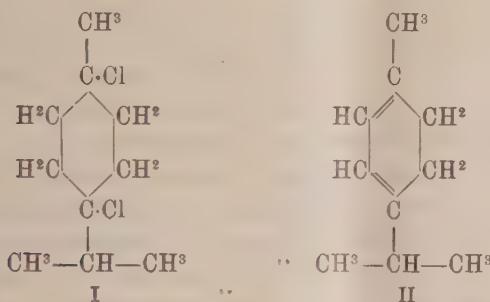
L' Isolimonene Δ (2-8.9)



sintetico (dallo xantogenato del diidrocarseol), non ancora trovato in natura, si esclude per la grande differenza del punto di ebullizione, perchè non dà nitroso cloruro, nè ha serie caratteristica di derivati ed ancora perchè con idracido dà i derivati del Dipentene e non potrebbe dare quelli del Terpinene.

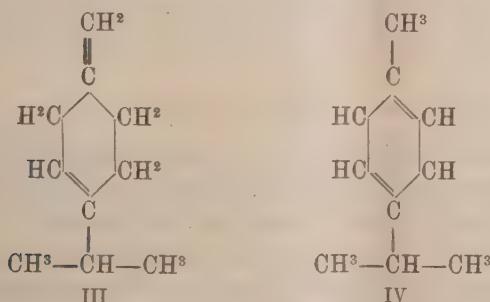
Esaminiamo ora i terpeni conosciuti, che per addizione di due molecole di acido cloridrico originano il dicloridrato del Terpinene I. cioè $\alpha\cdot\beta\cdot\gamma$ -Terpineni e il Terpinolene. escludendo, per le anzidette ragioni, i bivalenti, Sabinene, Tujene, che danno il medesimo cloridrato.

Primo fra tutti l' α -Terpinene II, le di cui costanti: P. s. 0,8460, P. e. 179°-81°, Nd. 1,4789 lo avvicinano al Critmene.



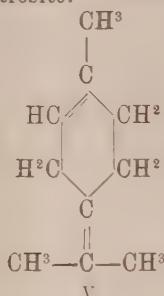
Però ne lo differenziano assai la mancanza dei suoi derivati per addizione di cloruro di nitrosile, del nitrosato ed il punto di fusione del nitrosoito (155°).

Il β -Terpinene III sinora sintetico, ha invece assai più basso il punto di ebullizione, ha il tetrabromuro cristallino fus. a 154°; manca del nitrosoito cloruro e del nitrosato e dà il nitrosoito, sebbene con scarsa resa, fus. a 155°.



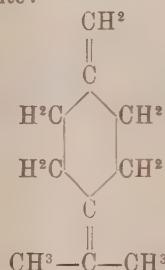
Il γ -Terpinene IV, poco conosciuto e raro in natura (Citron, Coriandoli) ottenuto sinteticamente e che si avvicina al Critmene per il punto di ebullizione e l'indice di rifrazione, ne differisce perchè manca del tutto di una serie di derivati che è invece così ricca nel Critmene.

Finalmente l' α -Terpinolene V, anello di passaggio fra i terpineni ed i limoneni, dà un miscuglio di cloridrati del dipentene e del limonene, e d'altra parte ha un punto di ebullizione più elevato del Critmene, un tetrabromuro cristallino fus. a 116°-18°; non dà prodotti cristallini con cloruro di nitrosile, né nitrosato o nitrosito.



Quale sarà dunque la formula del Critmene?

Dato che l'addizione dell'acido cloridrico avviene a freddo con blanda reazione e che si genera il cloridrato del Terpinene, la sua molecola sarà costituita in modo da poter dar luogo alla formazione di questo composto, senza trasposizione di doppi legami. Avrà quindi i due doppi legami in posizione tale da interessare gli atomi di carbonio 1 e 4. Dimostrato che il Critmene è un para mentadiene: escluse le formule attribuite ai terpeni già citati della serie terpinenica e terpinolenica, non resta che una sola formula possibile, cioè la seguente:



Siechè il Critmene sarebbe il $\Delta^{1,7\text{-}4,8}$ para mentadiene; ossia il β -Terpinolene. A confermare tale formola sta la sua inattività ottica ed il rapporto tra le sue proprietà fisiche e quelle degli altri terpeni.

Infatti come il β -Terpinene bolle più basso dell'isomero α ed il β -Felandrene più basso dell'isomero α , anche il β -Terpinolene ha un punto di ebullizione più basso dell'isomero α .

Rileviamo l'importanza di questo terpene, del quale ci riserbiamo lo studio, perchè viene ad arricchire di un rappresentante la non ricca schiera dei terpeni tetravalenti naturali. P. mentadieni finora conosciuti e che risultava sinora dei due α e β -Felandreni. α - γ -Terpineni, Limonene, α -Terpinolene avvicinandola al numero completo 14, di isomeri strutturali, prevedibile.

Chimica. — *Sulle soluzioni citrofosfatiche. III. Il sistema acido citrico, acido fosforico, idrato sodico e acqua*⁽¹⁾. Nota di U. PRATOLONGO, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Alle ricerche crioscopiche e alle misure di conduttività elettrica delle soluzioni citrofosfatiche, di cui ho dato conto in due Note precedenti ⁽²⁾, ho creduto opportuno far seguire lo studio dell'equilibrio eterogeneo nel sistema quaternario: *acido citrico, acido fosforico, idrato sodico e acqua*.

Lo studio dei sistemi terziari, nei quali tale sistema può essere risolto, presenta veramente, dal punto di vista sperimentale, difficoltà non lievi; nè d'altra parte la conoscenza dell'intero sistema può considerarsi quale essenziale dal punto di vista onde muovono le presenti ricerche. Ho perciò creduto opportuno, dato lo scopo prefisso all'indagine presente, limitare lo studio del sistema al campo di variabilità dei quattro componenti nel quale la formazione di composti citrofosfatici, secondo l'assunzione del Barillé ⁽³⁾, ed anche in base alle relazioni di analogia coi composti dell'acido citrico e di alcuni elementi del IV, del V e del VI gruppo (Sn, Ti, As, Sb, Mo, Wo) ⁽⁴⁾, o di miscele isomorfe, poteva ritenersi maggiormente probabile, e alla temperatura di 20° ⁽⁵⁾.

I metodi sperimentali ed analitici seguiti, non differiscono da quelli consueti. Per la determinazione dell'acido citrico nelle soluzioni acquose contenenti ad un tempo acido citrico, acido fosforico e idrato sodico, che presenta difficoltà non facilmente superabili coi metodi analitici comuni, ho creduto peraltro opportuno seguire il procedimento seguente: un determinato peso od un determinato volume di soluzione veniva portato a neutralità, indicatore fenolftaleina, con soluzione titolata di idrato sodico o di acido fo-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria della R. Scuola Superiore di Agricoltura di Milano.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 20, 812 [1911]; 22, 86 [1913].

⁽³⁾ Ann. de Chim. Anal., 13, 264 [1908]; Journ. de Phys. et de Chim., (6), 27, 437 [1908].

⁽⁴⁾ Henderson e Ewing, Journ. of the Chem. Soc., 67, 102 [1895]; Chem. News, 71, 35 [1895]; Henderson e Prentice, Journ. of the Chem. Soc., 67, 1089 [1895]; Chem. News, 72, 266 [1895]; Henderson e Barr, Journ. of the Chem. Soc., 69, 1451 [1896]; Henderson e Whitehead, Proc. of the Chem. Soc., 15, 107 [1899]; Grossmann e Krämer, Ber. d. Chem. Ges., 36, 1606 [1903]; Zeit. anorg. Chem., 41, 43 [1904].

⁽⁵⁾ Nel campo di variabilità studiato, rientra l'intera serie dei composti analoghi ottenuti da Henderson e dai suoi collaboratori come gli ioni complessi citromolibdici e citrowolframici, posti in evidenza da Grossman e Krämer.

storico, misurando il volume di soluzione necessario a raggiungere la reazione neutra. La soluzione così ottenuta veniva tirata a secco e il residuo, costituito da una miscela di citrato trisodico e fosfato bisodico anidri, pesato. Sulla soluzione primitiva veniva d'altra parte dosato l'acido fosforico col metodo della miscela magnesiaca. I tre dati forniscono evidentemente gli elementi per calcolo del contenuto in acido citrico, in acido fosforico e in idrato sodico della soluzione.

L'esame delle fasi solide venne compiuto col metodo dei *resti*. La determinazione dell'acido citrico nella fase solida ottenuta — citrato monosodico — venne condotta col metodo per combustione.

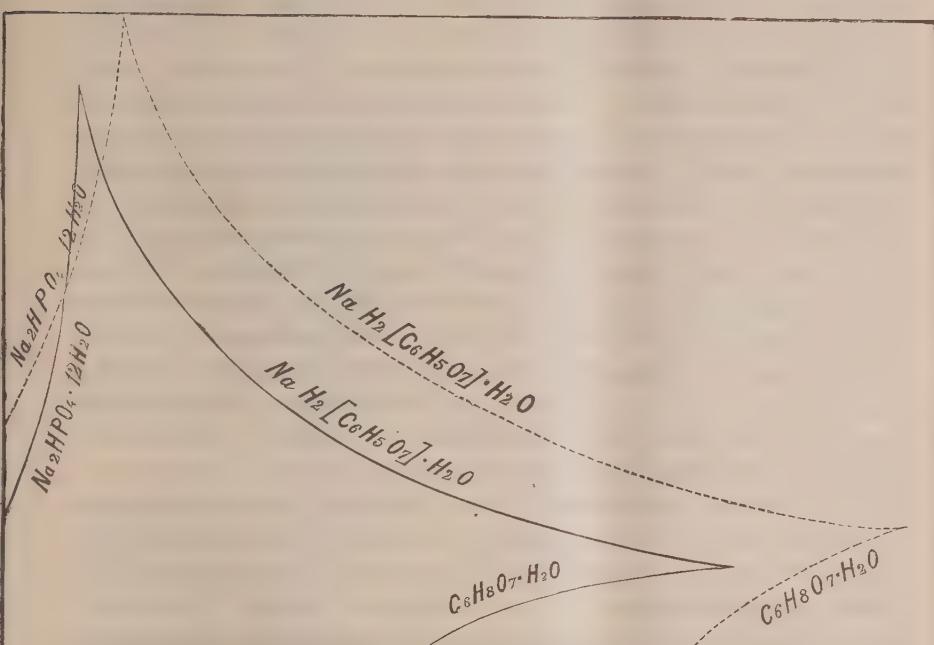
Nell'esecuzione delle ricerche vennero adottate tutte le precauzioni atte ad evitare fenomeni di soprassaturazione.

I risultati delle determinazioni eseguite sono raccolti nella tabella seguente:

Numero	$C_6H_5O_7'''$	PO_4'''	Na ⁺	FASE SOLIDA
	mgr. ion	mgr. ion	mgr. ion	
1	—	0,5558	1,112	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$
2	0,1674	0,5641	1,128	"
3	0,3427	1,570	3,140	"
4	0,3710	1,553	3,106	"
5	0,5260	2,142	4,284	"
6	1,105	0,5424	0,5253	$NaH_2[C_6H_5O_7] \cdot H_2O$
7	1,156	3,085	7,496	"
8	1,293	1,370	1,762	"
9	1,485	0,8935	1,437	"
10	1,608	1,415	1,562	"
11	1,675	0,7679	2,129	"
12	2,035	0,7812	2,124	"
13	2,216	1,010	1,423	"
14	2,769	0,7454	3,646	"
15	2,968	0,5568	1,275	"
16	3,548	0,4221	1,615	"
17	4,070	0,5657	1,181	$C_6H_5O_7 \cdot H_2O$
18	4,010	0,1358	0,2716	"
19	3,913	0,0853	0,1706	"
20	3,816	—	—	"

La regione ch'è stata oggetto di studio nel sistema soprascritto, può essere rappresentata graficamente riportando su un sistema di tre assi coordinati la composizione delle singole fasi liquide, data dalle concentrazioni di tre componenti qualsiasi suscettibili, di variazione indipendente.

Nel diagramma che segue sono rappresentate due sezioni del diagramma solido così ottenuto, con piani normali all'asse delle $[\text{Na}^+]$ e per valori di $[\text{Na}^+]$ 1 e 2.



Dai dati sopra riportati e dalla rappresentazione grafica, ch'è data nel diagramma precedente, appare quindi distintamente che nella regione a cui si è limitata l'indagine, e alla temperatura di 20°, il sistema studiato non presenta che tre fasi solide: *acido citrico*, *citrato monosodico* e *fosfato bisodico*.

Per giungere ora a qualche conclusione, sia pure di carattere provvisorio, sulla costituzione delle soluzioni citrofosfatiche, gioverà riassumere brevemente i risultati delle ricerche eseguite in precedenza.

La serie delle ricerche crioscopiche, compiute sulle soluzioni di fosfato mono- e bicalcico in acido citrico e in citrato ammonico neutro, ha dato risultati la cui interpretazione non richiede in alcun modo che si ricorra alla ipotesi di una formazione di ioni complessi citrofosfatici, secondo la primitiva assunzione di Herzfeld e Feuerlein ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Zeit. anal. Chem., 20, 191 [1881].

Le ricerche sulla conduttività elettrica, pure da me compiute sulle soluzioni acquose di acido fosforico, arsenico e cloridrico, da soli ed in miscela con acido citrico a diverse concentrazioni, non hanno posto in evidenza altra influenza dell'acido citrico di quella dovuta al crescente attrito interno delle soluzioni a concentrazione crescente d'acido citrico e comune perciò alle soluzioni citriche d'acido fosforico, arsenico e cloridrico,

Finalmente, le ricerche sul sistema quaternario: *acido citrico, acido fosforico, idrato sodico e acqua*, sebbene limitate a un campo di variazionalità dei singoli componenti relativamente esiguo, non han rivelato composto citrofosfatico alcuno, né miscele isomorfe che rispondano all'ipotesi del Barillé (*loc. cit.*), o ai dati delle ricerche di Henderson e dei suoi collaboratori e di Grossman e Krämer sui complessi precedentemente citati.

I risultati delle prime due serie di ricerche escludono evidentemente la formazione di ioni complessi citrofosfatici, nei confini almeno che sono consentiti dalla limitata acutezza dei mezzi d'indagine usati.

Alle ricerche sull'equilibrio eterogeneo, che sono oggetto della Nota presente, non si può per contro attribuire, e per la natura stessa del metodo e per i limiti posti all'indagine, valore esclusivo, in quanto che solo ai risultati positivi è possibile assegnare valore dimostrativo.

Se si deve quindi concludere in base ai risultati conseguiti nell'intera serie di ricerche, si può asserire che « l'esistenza di ioni complessi citrofosfatici in soluzione acquosa è da escludersi o è limitata altrimenti allo stretto campo inaccessibile ai metodi d'indagine impiegati. L'esistenza di composti o di miscele isomorfe citrofosfatiche in equilibrio con le loro soluzioni acquose rimane da dimostrare » ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Non è possibile evidentemente assegnare valore dimostrativo ai tentativi del Quartaroli (*Staz. Sper. Agr. Ital.*, 43, 545 [1910]), e del Barillé (*Ann. de Chim. Anal.*, 13, 264 [1908]; *Journ. de Phys. et de Chimie* (6), 27, 437 [1908]). Il Quartaroli ha cercato di indurre l'esistenza di ioni complessi citrofosfatici dalla diminuzione di velocità di precipitazione del fosfato di bario e del fosfato ammonico magnesiaco in presenza di acido citrico. In un campo in cui i fenomeni di soprassaturazione hanno tanta parte e di fronte alle concentrazioni in cui vengono usati i reagenti, l'induzione, che riposa sulla dottrina delle soluzioni diluite, è lungi dall'essere rigorosa. Un fatto analogo era già stato osservato dal Reichard (*Chem. Zeit.*, 27, II, 833 [1908]) nella precipitazione del fosfomolibdato ammonico e da lui ascritto ad un'azione « proibitiva » dell'acido citrico. Né meglio giova alla tesi del Quartaroli, che la formazione dell'ione complesso sia da porre in diretta relazione con la presenza dell'ossidrile, il fatto che l'acido tricarballlico si comporta in modo affatto diverso dall'acido citrico, di fronte ai fenomeni in istudio. La presenza dell'ossidrile esercita già di per sè ed in modo generale un'influenza assai decisa sui caratteri chimici degli acidi grassi da spiegare la differenza di comportamento osservato dal Quartaroli. Infine l'azione solvente dell'acido citrico e dei citrati sui fosfati delle terre alcaline non involge di per sè la necessità della formazione di ioni complessi,

A tale conclusione parrebbero contrastare alcuni argomenti di carattere analogico che possono trarsi dall'esistenza di una serie di composti fra l'acido citrico e alcuni ossidi di elementi appartenenti al IV, al V e al VI gruppo (Sn, Ti, As, Sb, Mo, Wo), ottenuti insieme a numerosi altri composti da Henderson e dai suoi collaboratori (loc. cit.), come dall'esistenza di ioni complessi *citromolibdici* e *citrovolframici* dimostrata da Grossmann e Krämer (loc. cit.), con lo studio della conduttività elettrica delle loro soluzioni, i quali certamente renderebbero non solo possibile, ma anche probabile l'esistenza di ioni complessi citrofosfatici. È compito peraltro dell'esperienza lo stabilire il valore reale degli argomenti analogici ora riportati: e i risultati di questa sono finora contrari.

La conclusione che oggi è possibile trarre dall'insieme dei fatti e delle conoscenze a nostra disposizione pare quindi doversi riassumere nel modo seguente: « l'ipotesi dell'esistenza di ioni complessi citrofosfatici come della esistenza di composti o di miscele isomorfe citrofosfatiche ha per sè forti argomenti analogici; manca per altro ad essa, allo stato attuale delle nostre conoscenze, ogni sostegno di fatti ».

Mi è grato esprimere al prof. Menozzi, che all'intera serie di ricerche soccorse con notevole larghezza di mezzi sperimentali, la mia riconoscenza e devozione.

Chimica fisica. — *Ancora su una formula per l'indice di rifrazione dei miscugli binarii.* — *Risposta a una critica del sig. A. Mazzucchelli.* Nota di F. SCHWERS, presentata dal Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

in quanto essa trova già spiegazione sufficiente, nei limiti delle conoscenze attuali, nelle ricerche di Zulkowsky e Cedivoda (Die Chem. Ind., 26, 1-9 e 27-33 [1903]).

Anche meno adeguati allo scopo sono gli argomenti addotti dal Barillé (loc. cit.), a sostegno dell'ipotesi precedentemente accennata. Evaporando soluzioni di fosfato mono- e bicalcico in citrato ammonico, il Barillé otteneva cristalli nei quali l'analisi dimostrava la presenza di acido citrico e di acido fosforico.

Patologia. — La trasmissione sperimentale della leishmaniosi naturale del cane ai topi, conigli e cavie. Nota del dott. CARLO BASILE ⁽¹⁾, presentata dal Socio B. GRASSI.

Le prime ricerche sulla trasmissione sperimentale della leishmaniosi del Mediterraneo (di origine umana e di origine canina) ai comuni animali da laboratorio furono quelle del Nicolle; questo autore realizzò prima la trasmissione sperimentale della *Leishmania infantum* (agente patogeno della leishmaniosi infantile del mediterraneo) al cane e dimostrò poi che le scimmie sono in modo identico sensibili alle *Leishmania* provenienti dai bambini o dai cani naturalmente infetti.

Laveran e Pettit, Jackimof e Kohl-Jackimof ottennero la infezione nei topi e nei ratti inoculando in questi animali le *Leishmania infantum* sia provenienti da cultura sia provenienti da organi di cani sperimentalmente infetti. Il Row successivamente ha ottenuto l'infezione sperimentale da *Leishmania Donovani* (agente patogeno della leishmaniosi umana delle Indie) nelle scimmie e nei topi; ma non è riuscito a ottenerla nei cani, confermando in tal modo le precedenti ricerche del Patton, e avvalorando il dato sperimentale che induce a ritenere che³ la *Leishmania Donovani* sia una specie differente dalla *Leishmania infantum*.

Il seguente mio esperimento dimostra che anche la *Leishmania* di origine canina è trasmissibile sperimentalmente al topo (*mus musculus*).

Il 26 gennaio del 1913, dagli organi emopoietici di un cane intensamente infetto di leishmaniosi naturale ⁽²⁾, io preparai un'emulsione in soluzione fisiologica sterile che iniettai subito dopo, in due topi e in due conigli nati da venti giorni.

Il 25 febbraio 1913, trentesimo giorno dalla inoculazione, uno dei due topi fu sacrificato; la milza era lievemente ipertrofica; negli organi emopoietici rinvenni *Leishmania* evidentissime nella loro caratteristica morfologia. L'altro topolino è tenuto tutt'ora in osservazione ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Dall'Istituto di Anatomia Comparata della R. Università di Roma, diretto dal prof. sen. B. Grassi.

⁽²⁾ Questo cane fu comprato nel gennaio 1913 a Bordonaro (Messina) ove, nel cortile Annunziata conviveva con altri due cani che presentavano anch'essi la sintomatologia clinica della leishmaniosi e che dopo qualche giorno morirono.

⁽³⁾ Il 5 novembre 1912 avevo eseguito un precedente esperimento inoculando in due topi quattro eme. di sangue aspirato dal fegato di un cane intensamente infetto di Leishmaniosi naturale; i topi furono sacrificati 53 giorni dopo la inoculazione, ma in essi non rinvenni alcuna caratteristica forma di *Leishmania*.

Le *Leishmania* di origine canina inoculate per via peritoneale nei topi determinano in questi animali un'infezione con decorso identico all'infezione di già realizzata dal Laveran con l'inoculazione in essi di *Leishmania infantum*.

I due conigli furono sacrificati anch'essi dopo 30 giorni dall'inoculazione, con reperto del tutto negativo.

Risultato negativo ottenni anche in cinque esperimenti da me eseguiti dall'aprile al novembre 1912 inoculando, per via peritoneale, in giovani cavie, emulsione in soluzione fisiologica, di milza di cani naturalmente infetti.

Il Nicolle e Blaizot, Laveran e Pettit non hanno potuto mai ottenere un'infezione generalizzata delle cavie e conigli iniettando in essi *Leishmania* di origine infantile (virus del mediterraneo); il Visentini per le cavie, Lo Scordo per le cavie e conigli hanno dimostrato l'azione fagocitaria dei leucociti di questi animali sulle forme culturali di *Leishmania infantum*; questi studii inducono a ritener che i risultati positivi ottenuti dal Franchini nella cavia, e dal Mantovani nel coniglio, debbano essere stati eventi molto fortuiti; è noto che il Franchini iniettando (per via peritoneale) in una cavia, e il Mantovani (per via endovenosa) in un coniglio, entrambi un solo cmc. di liquido culturale di *Leishmania infantum* avrebbero realizzato la infezione generalizzata di *Leishmania infantum* nei suddetti animali.

Riassumendo, le ricerche sull'argomento dimostrano fin'oggi che i comuni animali da laboratorio sono in modo identico recetivi o refrattarii alla leishmaniosi del mediterraneo sia essa di origine umana o di origine canina.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Socio VIOLA legge la seguente Commemorazione del Socio straniero FERDINANDO ZIRKEL.

In quattro anni la nostra Accademia ha veduto sparire due illustri petrografi, Enrico Sorby e Ferdinando Zirkel, che le hanno appartenuto per circa tre lustri.

Io che ho conosciuto la vita e le opere di entrambi, e che ho commemorato il primo ⁽¹⁾, come ora ho l'onore di dire all'Accademia sulla vita del secondo, sarei molto perplesso se dovessi giudicare quale dei due si rese più benemerito alla scienza e più utile all'umanità: se il padre dell'analisi microscopica dei minerali, o il padre della petrografia moderna.

Poichè se Sorby fu geniale nell'applicazione dell'analisi ottica con luce polarizzata ai minerali e alle rocce, non meno geniale fu lo Zirkel nel comprendere in quel tempo la praticità del metodo di Sorby, nel diffonderlo e nel dare allo studio delle rocce quell'importanza che la tecnica di Sorby

(¹) R. Accademia dei Lincei, Rendiconti 1909. I, pag. 147.

esigeva; e forse, senza l'energica attività dello Zirkel, Sorby stesso sarebbe passato inosservato per molto tempo, e alla petrografia sarebbe venuto meno un valido appoggio.

Ed è in virtù di questa circostanza che, come bene si espresse l'Accademia delle Scienze di Berlino il 14 marzo 1911 in una fortunata contingenza ⁽¹⁾, Zirkel segna il punto ove la petrografia antica finisce e la petrografia moderna incomincia, ed è il precursore di tutta una scienza nuova, benchè altri petrografi avessero lavorato nello stesso intento.

Nato il 20 maggio 1838 a Bonn, Zirkel percorse gli studi secondari e superiori nella sua città natale, dedicandosi specialmente alla geologia, mineralogia e chimica, con l'intento, sognato da fanciullo, di dedicarsi all'arte mineraria. Dotato di fortuna, forte di spirito e di corpo, felicemente cresciuto in un ambiente dolce e patriarcale, fu per di più fortunato di incontrare nella università celebri maestri, quali Gustavo Bischof, Giacomo Nöggerat e Gherardo vom Rath, i quali da insegnanti influirono di molto sulla mente del giovane Zirkel, e, da amici, guidarono le aspirazioni dell'animo suo. Studente ancora, pubblicò nel 1859 un breve lavoro sulle rocce trachitiche del Reno ⁽²⁾.

Ma non gli studi universitarii, non la parola calda dei maestri, non la febbre diligenza del vom Rath, ispirarono la mente dello Zirkel e tanto ne svolsero l'ingegno, quanto un viaggio di istruzione intrapreso con l'amico William Preyer nelle isole Fär-Oer e nell'Islanda, facendo una punta nelle isole britanniche per visitarvi e studiare quelle celebri miniere, e prolungandovi il soggiorno.

Infatti, questo importante viaggio di carattere geologico e minerario aprì un nuovo orizzonte alla mente di Ferdinando Zirkel contenuta ancora nella sistematica, per non dire scolastica, e segnò il punto di partenza di un nuovo indirizzo.

Pertanto egli raccolse copioso materiale vulcanico nell'Islanda, sul quale elaborò la sua tesi di laurea, che conseguì nella Facoltà filosofica di Bonn il 14 marzo 1861 ⁽³⁾. Ma più di ogni cosa è notevole che egli in questa contingenza avvicinò Enrico Sorby, la cui ambita amicizia, subitamente stretta, potè in lui più che il semplice viaggio, o, meglio, coronò l'efficacia di questo, e fece germogliare nell'energia latente dello Zirkel uno sprone ineffabile al lavoro scientifico. Già il suo lavoro sulla geognosia dell'Islanda, dedicato all'amato maestro Giacomo Nöggerat, esce dalle comuni tesi di laurea; vi si notano nuove e importanti osservazioni sulla costituzione geologica dell'isola, una completa trattazione delle rocce eruttive recenti, una esposizione di numerose località di rocce trachitiche, e una prima rudimentale sistematica delle rocce basaltiche.

(1) *Königl. preuss. Akademie der Wissenschaft. Sitz. Ber.*, Berlin 1911, pag. 185.

(2) F. Zirkel, *Die trachitischen Gesteine der Eifel*. Zeitschr. d. deutschen geol. Gesell., 1859, 11, 507.

(3) F. Zirkel, *De geognostica Islandiae constitutione observationes*. Bonn 1861.

Una più particolareggiata esposizione del suo viaggio in Islanda era riservata ad un'altra pubblicazione intrapresa due anni dopo con William Preyer (¹). Non vi è dubbio che si conoscevano le rocce d'Islanda prima che Zirkel ne incominciasse lo studio, per le quali noi ricorriamo al nome di Roberto Bunsen; questi infatti diede un mirabile esempio di quanto può l'osservazione unitamente all'esperienza nella ricerca dei processi chimici, che presiedono e concorrono alla formidabile azione dei vulcani d'Islanda; ma non si vien meno all'onorato nome di Bunsen, sollevando dubbi intorno ai risultati petrografici, a cui pervenne il geniale chimico. Zirkel eliminò parte di questi dubbi, studiando le rocce e i vulcani d'Islanda da un punto diverso e adottando un metodo nuovo. Con ciò spiega viepiù il grandioso contributo che Zirkel portò nella scienza petrografica.

Eppure Zirkel si trovava allora appena all'inizio della carriera; ma si comprende pertanto che, colti i primi allori, Zirkel fosse riservato alla scienza, anzichè all'arte mineraria, a cui aspirava negli anni giovanili.

Conseguita la laurea, Zirkel si sentì troppo ristretto nella sua città natale; più alti ideali scientifici lo condussero a Vienna attrattovi da Haidinger, Hochstetter, Richthofer, Suess, Tschermak, Maurizio Hoernes, con i quali strinse amicizia, dato il suo carattere aperto e gioviale e già fornito di larga cultura. Quel ricco museo mineralogico, quelle collezioni svariate estesero immensamente le cognizioni dello Zirkel, fino a tal punto che egli poteva quasi a prima vista riconoscere con straordinaria sicurezza le giaciture dei minerali.

Nel breve soggiorno di Vienna lavorò attivamente così nell'Istituto geologico come nel Museo imperiale mineralogico, e potè pubblicare in breve tempo una importante monografia sulla bournonite e ricerche microscopiche di rocce e minerali (²). Egli riprese quindi le osservazioni di Sorby e dimostrò nei graniti, porfidi felsitici, e nelle trachiti quarzifere la presenza di inclusi microscopici di sostanze allo stato vetroso, liquido e gasoso, che gettarono un nuovo fascio di luce sulla pirogenesi di tali rocce.

Intanto Hochstetter di ritorno dalla Nuova Zelanda incaricava Ferdinando Zirkel dello studio del ricco materiale raccolto sui formidabili vulcani Tongariro, Roupahu, Tarawera intorno al lago di Taupo nell'isola settentrionale della Nuova Zelanda. Lo svariato sviluppo di codeste rocce riolitiche potè essere chiarito solamente con il microscopio, e Zirkel diede finito il poderoso lavoro nel 1864 (³).

(¹) F. Zirkel e W. Preyer, *Reise nach Island*. Leipzig 1862.

(²) F. Zirkel, *Versuch einer Monographie des Bournonit*. Sitzs. Bericht d. Kais. Akademie der Wissenschaft., Wien, XLV, 1862, 481; *Mikroskopische Untersuchung von Gesteinen und Mineralien*, Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanstalt, 1862, XIII, 8.

(³) F. Zirkel, *Petrographische Untersuchungen über rhyolithische Gesteine der Taupozone*. Wien 1864.

La fama e l'autorità di Zirkel eran già note; sicchè a 25 anni egli passò professore straordinario nell'Università di Lemberg ed ivi ordinario nel 1865.

I lavori di Zirkel non si contano più spiegando egli una prodigiosa attività, e senza interruzione raccogliendo una mèsse di osservazioni sulla costituzione mineralogica delle rocce cristalline, vetrose e semivetrose; osservazioni che egli condensò in una pubblicazione apparsa nel 1867 (¹).

Nell'estate del 1865 Zirkel intraprese un viaggio nei Pirenei visitandone specialmente la catena centrale. Con i nuovi metodi di ricerca egli pervenne a importanti risultati sulla costituzione geologica di quella catena, e specialmente sul carattere mineralogico degli scisti argillosi e dei calcari giurassici metamorfosati in contatto col granito (²). Poco di poi Zirkel ritornò in patria. Nel 1868 fu chiamato nell'Università di Kiel, allora povera di mezzi e di materiale scientifico; ma Zirkel senza posa proseguì nelle sue ricerche microscopiche, e specialmente intorno alla leucite, alle rocce leu-
cistiche e nefeliniche (³). Contemporaneamente egli lavorava e da varî anni intorno ai basalti; e ne pubblicò infatti una sintesi in quel suo celebre trattato dedicato a Enrico Sorby (⁴).

L'uomo che mise fine a quel guazzabuglio di idee e di opinioni su rocce dette basaltiche, ma che passarono ancora sotto varî nomi e varie definizioni, non pretendeva tuttavia che gli studî fossero esauriti su tutte le rocce appartenenti agli stessi giacimenti; ma noi oggi dobbiamo riconoscergliene il merito, che modestamente rinunziava a sè medesimo, poichè egli portò già fin d'allora chiarezza e precisione ammirabili così nella composizione come nella struttura e sistematica dei basalti, alle quali altri dopo di lui poca cosa aggiunse.

Se il nome di Zirkel era conosciuto parecchi anni prima, la sua fama veniva confermata universalmente con le due ultime pubblicazioni, sicchè parecchie università ambivano di averlo.

Intanto nel 1870 si ritirava dalla cattedra Carlo Naumann in seguito a un lepido incidente (⁵), il quale, come è noto, elevò a dignità scientifica

(¹) F. Zirkel, *Mikroskopische Untersuchung über die glasigen und halbglasigen Gesteine*. Zeitschr. d. deutschen geol. Ges., 1867, 19, 737.

(²) F. Zirkel, *Beiträge zur geologischen Kenntnis der Pyrenäen*. Zeitschr. d. deutschen geol. Gesell., 1867, 19, 68.

(³) F. Zirkel, *Ueber die mikroskopische Struktur der Leucite und die Zusammensetzung leucitführender Gesteine*. Zeitschr. d. deut. geol. Gesell., 1868, 20, 97; *Ueber die Verbreitung mikroskopischer Nepheline*. N. Jahrb. f. Min. etc., 1868, 697; *Leucitgesteine im Erzgebirge*. Poggend. Ann., 1869, 136, 544; *Mikromineralog. Mitteilungen*, N. Jahrb. f. Min. etc., 1870, 801.

(⁴) F. Zirkel, *Untersuchungen über die mikroskopische Zusammensetzung und Struktur der Basaltgesteine*. Bonn 1870.

(⁵) Si racconta che il celebre mineralogista Carlo Federico Naumann avesse insistito presso il Ministro per far riparare un guasto al rubinetto dell'acqua al suo Museo, e che il Ministro rispondesse negativamente, meravigliandosi anzi che vi fosse un rubinetto in

un robinetto dell'acqua potabile nell'Istituto mineralogico di Lipsia; e vi successe naturalmente Ferdinando Zirkel, dimenticando il poco felice soggiorno di Kiel, ove la politica annessionista intralciava la vita universitaria. Zirkel insegnò e lavorò in Lipsia quasi 40 anni, dapprima con mezzi e in locali ristrettissimi. Ma quattro anni appresso, il nuovo Istituto mineralogico era pronto, e Zirkel vi potè spiegare la sua attività in un ambiente degno di lui; vero è che Zirkel sapeva adattarsi alle circostanze come nei primi passi fatti con Sorby, poichè lo spirito modifica l'ambiente e attira a sè i mezzi necessari alle proprie esigenze; così la vita attiva dello Zirkel insegna ai giovani che l'ingegno supera gli ostacoli, senza del quale i mezzi più perfezionati possono poco: e a noi vien fatto di ricordare anche in questa, come altre volte in consimili contingenze, le auree parole che Goethe mette in bocca a Mefistofele, l'ironico cortigiano d'ogni umano orgoglio (¹).

Ciò pregiava gli scolari d'ogni parte,
ma non divennero giammai maestri d'arte.

Il classico lavoro di Zirkel è il trattato di petrografia pubblicato a Bonn nel 1866 (²). In pochi anni d'insegnamento, Zirkel aveva saputo creare un corso di petrografia, che fino allora non esisteva in nessuna Università; questo trattato chiude il periodo della vecchia petrografia e con mirabile sintesi e arte raccoglie quanto fino allora si conosceva intorno al carattere mineralogico e strutturale delle rocce, intorno alle varie sistematiche, giaciture e genesi.

Nel 1893 questo trattato fondamentale vide la seconda edizione (³) in tre grandi volumi interamente rifatta su base più ampia e moderna. Con una chiarezza non facile a raggiungersi e con una ricchezza letteraria meravigliosa che abbraccia le pubblicazioni di tutto il mondo, Zirkel estende la trattazione a tutte le rocce, eruttive, cristalline e sedimentarie, allontanandosi assai, nella sistematica, dalla scuola allora dominante, sollevando perciò polemiche vivaci, ma contenute sempre da parte dello Zirkel nell'ambito delle osservazioni ed esperienze.

Una scuola esigente, e non sempre conscia delle difficoltà che incontra la separazione delle rocce filonianee dalle altre rocce massicce, si era levata contro la nuova sistematica dello Zirkel, sostenendo che la differenzia-

un laboratorio mineralogico. Carlo Naumann non credette rimanere al suo posto sotto autorità così grette.

(¹)

*Das preisen die Schüler allerorten,
Sind aber keine Weber geworden.*

(W. Goethe, *Faust*).

(²) F. Zirkel, *Lehrbuch der Petrographie*, due vol., Bonn 1866.

(³) F. Zirkel, *Lehrbuch der Petrographie*, tre vol., 2^a ediz. Leipzig 1893-1894.

zione dei magma ha luogo nelle rocce filoniane principalmente, per contingenze esterne, in basiche e acide, ragione per cui esse sono da distinguersi dalle altre. Le molteplici osservazioni che dappoi si sono accumulate da ogni parte, ribadirono queste vedute, ma non si deve dimenticare che Zirkel diede al fenomeno della differenziazione il giusto peso, come, fra altro, dimostra, se vi sia di bisogno, la sua conferenza tenuta a St. Louis (¹) sulla petrografia e sulle scienze affini, magistralmente applicando la termodinamica agli equilibri nei sistemi eterogenei del magma in via di cristallizzazione; e rendendo così palese che la petrografia entra nell'ambito della chimica-fisica, e che perciò la sistematica naturale deve prendere le mosse da questo principio.

Con la morte di Carlo Naumann si trovò esaurita la 9^a edizione del suo trattato di mineralogia. L'ordinamento del libro, lo svolgimento della materia fecero di questa mineralogia una delle migliori guide per gli studiosi; Zirkel ne comprese l'importanza e si fece un dovere di compilare le susseguenti edizioni sullo stesso indirizzo, e tanto bene incontrò l'opera dello Zirkel che il corso di Carlo Naumann vide la 15^a edizione nel 1907 (²).

Nel ricordare la vita e il lavoro scientifico dello Zirkel ho toccato solamente quei punti che rendono più spiccata l'indole dello scienziato, più palese il suo merito; nè, credo, sarei riuscito efficace, se avessi parlato di moltissime opere, che adornano la sua cultura nella cristallografia, mineralogia, fisica e chimica-fisica. Così non citai nemmeno il suo trattato di fisiologia dei minerali e delle rocce (³), nè la petrografia microscopica, pubblicata per cura del Comitato americano per l'esplorazione geologica del 40° parallelo (⁴) nè altre minori (⁵).

È notevole che Zirkel nella tarda età riprese a studiare quegli stessi prodotti vulcanici, che gli fornirono nell'età giovanile il ricco materiale di ricerche con cui incomincia a segnalarsi il suo ingegno, dimostrando che vi

(¹) F. Zirkel, *Ueber die gegenseitigen Beziehungen zwischen der Petrographie und angrenzenden Wissenschaften*. Adress presented at the international Congress of arts and sciences, Univ. Expos. St. Louis, 22 sept. 1904. *Journ. of Geology*, vol. XII, n. 6, 485.

(²) *Elemente der Mineralogie*; begründet durch C. F. Naumann, 10^{te} Auf., 1877; 11^{te} Auf., 1881; 12^{te} Auf., 1885; 13^{te} Auf., 1898; 14^{te} Auf., 1901; 15^{te} Auf., 1907.

(³) F. Zirkel, *Die mikroskopische Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine*. Leipzig 1873.

(⁴) F. Zirkel, *Microscopical Petrography (United States geological exploration of the fortieth Parallel)* Washington 1876; idem, *Ueber die Kristallinischen Gesteine längs des 40. Breitegrades*, Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wissenschaften, Sitzb. 29 Jan. 1877.

(⁵) F. Zirkel, *Ueber den Zirkon als mikroskopischer Gesteinsgemengeteil*, *Briefl. Mitt. N. Jahrb. f. Min. etc.* 1880, I, 89; Idem, *Zur Geschichte des sächsischen Bergbaues. Festrede*. *Zeitschr. f. Bergrecht*, 28, 344; idem e R. Reinisch, *Untersuchung des von Enderby-Land gedredschten Gesteinsmaterials*. *Wissenschaftl. Ergebnisse der deutschen Tiefseeexpedition auf d. Dampfer "Valdivia" 1898-99*, 10 Lief., 2. *Petrogr.* I, pag. 37, Jena 1905; idem, *Zur Literatur über die Uraschen der abweichenden Kristalltracht*, *Tschermak's Min. u. Petr. Mitteilungen*, 25, 351, Wien 1906.

era ancora da fare. Infatti i suoi ultimi lavori si riferiscono alle differenziazioni primeve dei basalti, ossia degli inclusi che si compongono con 23 minerali primari⁽¹⁾. Era prezzo dell'opera chiarire l'apparizione di essi in combinazioni diverse, e di far risaltare la più strana antitesi fra la composizione chimica delle rocce basaltiche e la costituzione di essi.

A 70 anni Zirkel non si sentì più in forze di proseguire nell'insegnamento, e si ritirò nel 1909 nella sua città natale. Ma ancora là, circondato dagli amici e visitato dai suoi antichi allievi affezionati, non cessò di occuparsi della sua scienza prediletta⁽²⁾.

Conservò egli la sua attività di spirito fino agli ultimi giorni, benchè toccasse l'età di 74 anni, e l'11 giugno del 1912 spirò.

Così si spense una vita operosa felicemente iniziata e tranquillamente compiuta nella estimazione degli scienziati, amici ed allievi. Tutte le principali Accademie scientifiche d'Europa lo accolsero nel loro seno; molte società scientifiche lo onorarono; la nostra Accademia lo elesse Socio il 9 agosto 1899.

Ecco la vita di Ferdinando Zirkel; giovi pertanto d'averla fatta palese sì perchè a lui ne venga da tutti quella lode, che è premio delle azioni dei saggi; e sì perchè ancora molti sull'esempio di lui si accendano dell'amore per la scienza e si inspirino al bene dell'umanità.

(¹) F. Zirkel, *Ueber Urausscheidungen in rheinischen Basalten*. Abhandl. d. Königl. sächs. Ges. d. Wissensch. Mathem. phys. Klasse 28, n. III. 103, 1903; idem, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Urausscheidungen im Basalt vom Finkenberg bei Bonn*, Centralbl. f. Min. n. 14, 417, 1908.

(²) F. Zirkel, *Ueber Quarz in Basalten*. Tschermak's Min. u. Petrogr. Mitteil., 28, 298, 1909; idem, *Ueber die granatreichen Einschlüsse im Basalt des Finkenbergs bei Bonn*, Centralbl. f. Min. etc. 21, 657, 1911.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACADEMIA
presentate nella seduta del 5 febbraio 1913.

ABETTI G. — Il sistema binario τ *Cygni*. (Estr. dalle « Memorie della Società degli Spettroscopisti italiani », vol. I, ser. 2^a). Catania, 1912. 4^o.

DI LEGGE A. — Lorenzo Respighi; una pagina di storia dell'astronomia romana. (Estr. dalla « Riv. di Astronomia e Scienze affini », an. VI). Torino, 1912. 8^o.

DI STEFANO G. — La Dolomia principale dei dintorni di Palermo e di Castellammare del Golfo (Trapani). (Estr. dalla « Palaeontographia italica », vol. XVIII). Pisa, 1912. 8^o.

GREENHILL G. — The dynamics of mechanical Hight. London, 1912. 8^o.

GEERRINI G. — Beitrag zum Studium der Anaphylaxie. Ueber Anaphylaxie durch Gewebe- und Bakterienproteide. Jena, 1912. 8^o.

GUERRINI G. — Di alcuni fatti di secrezione studiati nell'epitelio intestinale dell' *Ascaris Megalocephala*. (Extr. des « Archives de Parasitologie », t. XIV). Paris, 1910. 8^o.

GUERRINI G. — I Trematodi parassiti dell'uomo. (Estr. dalla Riv. mensile di scienze nat. (Natura), vol. III). Pavia, 1912. 8^o.

GUERRINI G. — Index Parasitorum qui extant in Instituto Pathologico R. Sech. Sup. Medic. Veter. Mediolani. Bologna, 1909. 8^o.

Guerrini G. — Rendiconto III. Anno scolastico 1909-1910. Milano, 1910. 8^o.

GUERRINI G. — Sulla così detta tossicità degli ascaridi. (Estr. dallo « Sperimentale », an. LXIV). Firenze, 1910, 8^o.

GUERRINI G. — Sulla fisiopatologia dello Shock anafilattico. Torino, 1911. 8^o.

GUERRINI G. — Sur la prétendue toxicité des ascarides. Observations critiques et recherches expérimentales. (Extr. des « Archives italiennes de Biologie », t. IV). Pise, 1911. 8^o.

GUERRINI G. — Ueber die sogenannte Toxicität der Cestoden. Jena, 1911. 8^o.

JANET Ch. — Constitution morphologique de la bouche de l'insecte. Limoges, 1911. 8^o.

JANET Ch. — Le Sporophyte et le Gamétophyte du Végétal. Le Soma e le germe de l'insecte. Limoges, 1912. 8^o.

JANET Ch. — Organes sensitifs de la mandibule de l'abeille (*Apis mellifera* L. ♀). (Extr. d. « Comp. rend. hebdom. des séanc. de l'Acad. d. Sciences », t. 151). Limoges, 1910. 8^o.

JANET Ch. — Sur l'existence d'un organe chordotonal et d'une vésicule pulsatile antennaires chez l'abeille et sur la morphologie de la tête de cette espèce. Limoges, 1911. 8^o.

LACROIX M. A. — Les niobotantalotitanates uranifères (radioactifs) des pegmatites de Madagascar; leur association fréquente à des minéraux bismuthifères. (Extr. des « Comptes rend. des séanc. de l'Acad. des Sciences », t. 154). Paris, 1912. 8^o.

LACROIX M. A. — Les roches grenues, intrusives dans les brèches basaltiques de la Réunion: leur importance pour l'interprétation de l'origine des enclaves homogènes des roches vulcaniques. (Extr. des « Comptes rend. des

séanc. de l'Acad. des Sciences », t. 155). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — L'origine du quartz transparent de Madagascar. (Extr. des « Comptes rend. des séanc. de l'Acad. des Sciences », t. 155). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Les pegmatites gemmifères de Madagascar. (Extr. des « Comptes rend. des séanc. de l'Acad. des Sciences », t. 155). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Note préliminaire sur quelques minéraux de Madagascar dont plusieurs peuvent être utilisés comme gemmes. (Extr. des « Comptes rend. des séanc. de l'Acad. des Sciences », t. 155). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Sur la constitution minéralogique des volcans de l'île de la Réunion. (Extr. des « Comptes rend. des séanc. de l'Acad. des Sciences », t. 155). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Sur les gisements de corindon de Madagascar. (Extr. des « Comptes rend. des séanc. de l'Acad. des Sciences », t. 155). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Sur les minéraux de la pegmatite d'Ampangabé et de ses environs (Madagascar) et en particulier sur un minéral nouveau (ampangabéite). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Sur l'existence de la bastnaésite dans les pegmatites de Madagascar. Les propriétés de ce minéral. (Extr. du « Bulletin de la Société française de Minéralogie », t. XXXV). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Sur l'existence de roches à néphéline dans les schistes cristallins de Madagascar. (Extr. des « Comptes rend. des séanc. de l'Acad. des Sciences », t. 155). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Sur quelques minéraux des pegmatites du Vakinankaratra (Madagascar). (Extr. du « Bulletin de la Société française de Minéralogie », t. XXXV). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Un voyage au pays des Béryls (Madagascar). Paris, 1912. 8°.

LONGO B. — Di nuovo sul *Ficus carica* L. (Estr. dal « Bull. della Soc. bot. italiana »). Firenze, 1912. 8°.

LOVISATO D. — Da Cagliari a Thiesi. Altre specie nuove di *Clypeaster miocenici*. (Estr. dalla « Palaeontographia Italica », t. XVIII). Pisa, 1912. 8°.

MILLOSEVICH E. — Il Calendario Arabo. (Estr. dal « Bollett. della R. Società Geogr. », 1913). Roma, 1913. 8°.

PASCAL E. — Il mio integrafo polare e le sue applicazioni (con 8 tavole). (Estr. dal « Giornale di matematiche di Battaglini », vol. L). Napoli, 1912. 8°.

PENSUTI V. — Il concetto della contagiosità della tubercolosi, nell'antichità fino a G. B. Morgagni. (Estr. dal vol. II « La contagiosità ed evitabilità della Tubercolosi nella Scienza e nel Diritto pubbl. ital. »). Pisa, 1911. 8°.

PENSUTI V. — Memorie dell'antica Roma. Conferenza. (Estr. dalla « Gazzetta Medica di Roma », 1899). Roma, 1899. 8°.

PENSUTI V. — Relazione sommaria dei lavori del 1º Congresso Nazion. di Storia critica delle scienze mediche e naturali. Roma, 1912. (Estr. dalla « Riv. di storia crit. delle sc. mediche e naturali », an. III). Grottaferrata, 1912. 8°.

PENSUTI V. — Saggio sugli errori principali nella storia della medicina. Conferenza. (Estr. dalla « Gazzetta Medica di Roma », 1900). Roma, 1900. 8°.

PENSUTI V. — Su di un manoscritto inedito del 1582. (Estr. dal vol. pubbl. nel XXV anno d'insegn. del prof. Barduzzi). Livorno, 1911. 8°.

PENSUTI V. — Sulla medicina e sulla ospitalità nel medio evo anteriormente al 1000. (Estr. dagli « Atti del Congresso Internaz. di scienze storiche », vol. XII). Roma, 1904. 8°.

PIZZETTI P. — Principii della teoria meccanica della figura dei pianeti. Pisa, 1913. 8°.

REINA V. — La XVII conferenza generale della Associazione geodetica internazionale in Amburgo, 1912. (Estr.

dalla « Riv. geograf. italiana », an. XIX). Firenze, 1912. 8°.

RIZZI M. — Sullo sviluppo dell'uovo di « *Bombyx (sericaria) Mori L.* », nel primo mese dalla deposizione. (Estr. dal « Redia », vol. VIII). Firenze, 1912. 8°.

ROSARIO P. — Saladino Ferro da Ascoli, medico condotto. Contributo alla storia della Medicina pugliese, nel se-

colo XV. (Estr. dalla « Riv. di Storia critica delle Sc. Med. e Natur. », 1910). Faenza, 1910. 8°.

SÖDERBAUM H. G. — Jac. Berzelius; Lettres publiées au nom de l'Academie Royale des Sciences de Suède. II. Correspondance entre Berzelius et Sir Humphry Davy (1808-1825). Upsala, 1912. 8°.